

Forschungszentrum Jülich



Institut für Sicherheitsforschung
und Reaktortechnik

Wasserstoffbildung durch Metallkorrosion

Th. Schon M. Heidendael

Wasserstoffbildung durch Metallkorrosion

Th. Schon M. Heidendael

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3495
ISSN 0944-2952
Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-3495

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Im Forschungszentrum Jülich (FZJ) wird seit mehr als zehn Jahren an der Entwicklung der Bohrlochtechnologie für die Einlagerung von radioaktiven Abfällen in einem Endlager im Salz gearbeitet. Das entsprechende Forschungsvorhaben wurde bis 1992 vom Bundesminister für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (Förderkennzeichen: KWA 5302) und von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Vertrag Nr. FI2W-CT90-0006) unter dem Kurztitel „**MAW- und HTR-BE-Versuchseinlagerung in Bohrlöchern**“ gefördert. Die Ergebnisse wurden in mehreren Berichten dokumentiert.

Nach §9a Abs.3 Atomgesetz hat der Bund Anlagen zur Endlagerung radioaktiver Abfälle einzurichten. Zuständig für Errichtung und Betrieb dieser Anlagen ist das Bundesamt für Strahlenschutz (BfS). Das Konzept für das geplante Endlager Gorleben sieht vor, wärmeentwickelnde Abfälle (hochradioaktive Abfälle und mittelfradioaktive Abfälle der oberen Aktivitätskategorie) in Bohrlöchern oder Strecken einzulagern.

Vor diesem Hintergrund hat das BfS das Forschungszentrum Jülich mit der Durchführung des Vorhabens „**MAW(Q) und HTR-Brennelemente Versuchsprogramm**“ beauftragt. Ziel dieses MHV-Versuchsprogramms ist die Demonstration der Machbarkeit der Bohrlochlagerung von wärmeentwickelnden Abfällen. Das Teilprogramm „Schüttgutmechanische Eigenschaften von Salzgrus“ wird im Unterauftrag an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg/Sa durchgeführt. Die Ergebnisse des im Zeitraum Juli 1993 bis Dezember 1996 durchgeführten MHV-Versuchsprogramms sind in vier Berichten dokumentiert:

Jül-3492 Schüttgutmechanische Eigenschaften von Salzgrus

Jül-3493 Validierung der Modelle zur Lastabtragung durch Einbettung in Salzgrus

Jül-3494 Die Löschwirkung von Salzgrus als Flammensperre

Jül-3495 Wasserstoffbildung durch Metallkorrosion

Kurzfassung

Wasserstoffbildung durch Metallkorrosion

von Th. Schon und M. Heidendael

Bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Salzstock kann durch anaerobe Korrosion der metallischen Behältermaterialien in Gegenwart von Feuchtigkeit Wasserstoff gebildet werden. Im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) wurden deshalb die Wasserstoffbildungs- bzw. die entsprechenden Korrosionsraten von Behältermaterialien in Salzgrus und verschiedenen Salzlauge experimentell bestimmt. Die Wasserstoffbildung konnte mit Hilfe der Gaschromatographie quasi „on line“ ohne Unterbrechung des Korrosionsvorgangs beobachtet werden. Der zeitliche Verlauf der Wasserstoffbildungs- bzw. der Korrosionsraten ist jeweils von einem zu Versuchsbeginn auftretenden Maximum gekennzeichnet, das mit steigender Temperatur größer wird und zu immer kürzeren Versuchszeiten verschoben wird. Danach erfolgt, hervorgerufen durch Deckschichtbildung, meist ein steiler Abfall der Wasserstoffbildung auf sehr niedrige Endwerte. Von besonderer Bedeutung ist dies vor allem für die längerfristige Extrapolation von Korrosionsdaten im Rahmen von Sicherheitsanalysen für die Endlagerung radioaktiver Abfälle.

Abstract

Hydrogen evolution by metal corrosion

by Th. Schon and M. Heidendael

During the final disposal of radioactive waste in rock salt hydrogen can be produced by anaerobic corrosion of metal packaging materials if water is present in the repository. On behalf of the German Federal Office for Radiation Protection (BfS) we experimentally determined the hydrogen evolution rates and associated corrosion rates of steels in crushed rock salt and different brines. The hydrogen formation was monitored nearly on line by gas chromatography without interrupting the corrosion process. The time-dependent curve of the hydrogen formation and corrosion rates is characterized by a maximum during the beginning of the experiments. With rising temperature the maximum grows and is shifted to the beginning of the corrosion reaction. Caused by protective layer formation the hydrogen evolution then declines and very low end values are attained. This is especially important for the long-term extrapolation of corrosion data in risk analysis for the final disposal of radioactive wastes.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis	IV
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Wasserstoffbildung bei der Korrosion von Metallen	2
2.1 Thermodynamische Betrachtungen	2
2.2 Elektrochemische Betrachtungen	4
2.2.1 Anodische Teilreaktion	4
2.2.2 Kathodische Teilreaktion	9
2.3 Literaturüberblick zur Wasserstoffbildung bei der anaeroben Korrosion von Metallen	6
3. Auswahl der zu untersuchenden Metalle	10
3.1 Abfall aus der Wiederaufarbeitung	10
3.2 Prognose für Abfallmengen nach Erfüllung der Wiederaufarbeitungs-Altverträge	12
3.3 Werkstoffauswahl für Korrosionsversuche	12
4. Experimenteller Teil	14
4.1 Aufstellung des Korrosionsmilieus	14
4.2 Versuchsaufbau und Durchführung der Versuche zur gaschromatographischen Wasserstoffbestimmung	16
4.3 Auswertung der gaschromatographischen Meßergebnisse	20
5. Versuchsergebnisse	21
5.1 Wasserstoffbildung in Salzgrus	21
5.2 Wasserstoffbildung in gesättigter NaCl-Lösung	25
5.3 Wasserstoffbildung in Q-Lauge	29
5.4 Wasserstoffbildung in $MgCl_2$ - und $CaCl_2$ -reicher Lauge	35
5.5 Wasserstoffbildung bei 150°C	39
5.6 Wasserstoffbildung in Gegenwart von Sulfid- und Carbonationen	43
5.7 Manometrische Bestimmung der Wasserstoffbildung	49
5.8 Wasserstoffbildung unter dem Einfluß ionisierender Strahlung	55
5.9 Vergleich der Versuchsergebnisse	56
5.10 Vergleich der Versuchsergebnisse mit Untersuchungen anderer Autoren	59
6. Abschließende Bewertung und Ausblick	63
7. Literatur	64

Abbildungsverzeichnis

1: Pourbaix-Diagramm für das System Eisen-H ₂ O.....	2
2: Versuchsanlage zur gaschromatographischen Wasserstoffbestimmung.....	16
3: Gesamtansicht der gaschromatographischen Versuchsanlage.....	17
4: Gläsernes Probegefäß mit Metallprobe	17
5: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in Salzgrus	22
6: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in Salzgrus	22
7: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in Salzgrus	23
8: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in ges. NaCl-Lösung.....	25
9: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in ges. NaCl-Lösung.....	26
10: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in ges. NaCl-Lösung.....	26
11: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in ges. NaCl-Lösung bei 90°C.....	27
12: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in Q-Lauge	29
13: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge	30
14: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 (Vergrößerung von Abb. 13).....	30
15: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in Q-Lauge	31
16: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 (Vergrößerung von Abb. 15).....	31
17: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in Q-Lauge	32
18: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in MgCl ₂ - und CaCl ₂ -reicher Lauge.....	35
19: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in MgCl ₂ - und CaCl ₂ -reicher Lauge.....	36
20: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in MgCl ₂ - und CaCl ₂ -reicher Lauge.....	36
21: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Al in MgCl ₂ - und CaCl ₂ -reicher Lauge bei 90°C	37
22: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 bei 150°C.....	39
23: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 bei 150°C.....	40
24: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 bei 150°C.....	40
25: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium bei 150°C	41
26: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.4833 bei 150°C.....	41
27: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfid (60°C).44	

28: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfid (60°C).....	44
29: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfid (60°C).....	45
30: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfid (60°C).....	45
31: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonat (60°C)	46
32: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonat (60°C).	46
33: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonat (60°C)	47
34: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonat (60°C).....	47
35: Probegefäß für die manometrische Wasserstoffbestimmung.....	49
36: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff 1.0038.....	52
37: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff 1.6210.....	52
38: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff 0.7043.....	53
39: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff Aluminium	53
40: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff Zircaloy	54
41: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff 1.4306.....	54
42: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von drei Eisenwerkstoffen in Salzgrus bei 90°C	56
43: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von drei Eisenwerkstoffen in Q-Lauge bei 90°C	57
44: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in drei verschiedenen Salzlaugen bei 60°C	58
45: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in drei verschiedenen Salzlaugen bei 90°C	58
46: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in drei verschiedenen Salzlaugen bei 60°C.....	59
47: Vergleich der gebildeten Wasserstoffmenge nach Thiel und Luckmann mit eigenen Ergebnissen.....	62

Tabellenverzeichnis

2: Behältermengen aus fest kontraktierten Mengen an wiederaufzuarbeitendem Brennstoff.....	11
3: Metallische Werkstoffmengen.....	12
4: Chemische Analyse von drei Salzgrusproben aus dem Salzbergwerk Asse	15
5: Zusammensetzung der Abbeizlösungen.....	19
6: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten in Salzgrus	24
7: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten in gesättigter NaCl-Lösung.....	28
8: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten in Q-Lauge.....	33
9: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten in MgCl ₂ - und CaCl ₂ reicher Lauge.....	37
10: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten bei 150°C	42
11: Einzelversuch in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfidzusatz bei 60°C.....	48
12: Einzelversuch in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonatzusatz bei 60°C.....	48
13: Manometrische Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten in Q-Lauge bei 23°C	55
14: Vergleich mit Korrosionsuntersuchungen anderer Autoren	60

1. Einleitung und Problemstellung

In der Bundesrepublik Deutschland ist die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Salzstock vorgesehen. Die Abfälle werden dabei im Sinne des Mehrbarrierenprinzips in Behältern verpackt, die im wesentlichen aus eisenhaltigen Werkstoffen bestehen. An diesen Behältermaterialien können auch unter den in einem salinaren Endlager herrschenden Bedingungen Korrosionsreaktionen ablaufen. Da der im Endlager zunächst noch vorhandene Luftsauerstoff schnell durch Korrosionsreaktionen aufgezehrt wird, verläuft die danach stattfindende Korrosion unter anaeroben Bedingungen ab. Der Reaktionspartner für das Eisen ist dabei Wasser, das im Endlager als Restfeuchte in der Luft, im Salz oder als Laugeneinschluß vorliegen kann. Wasser kann schließlich auch durch den nicht völlig auszuschließenden Störfall "Wassereintrich ins Endlager" an die Behälteroberflächen gelangen. Bei der anaeroben Korrosion von Eisen wird als Reaktionsprodukt gasförmiger Wasserstoff gebildet:



Dieser Wasserstoff ist wegen der möglichen Bildung explosiver Gemische während der Betriebsphase des Endlagers, sowie wegen des möglichen Druckaufbaus und daraus eventuell resultierender Bildung von Wegsamkeiten für Radionuklide in der Nachbetriebsphase, von sicherheitsrelevantem Interesse für die Planung eines Endlagers.

Müller et al. (1992) haben den Stand des Wissens über Produktion und Verbleib von Gasen in einem salinaren Endlager zusammenfassend dargestellt und empfehlen die Direktmessung der Wasserstoffbildung /1/.

Die direkte Bestimmung der Wasserstoffbildungsraten bei Korrosionsuntersuchungen ist bisher nur in Einzelfällen durchgeführt worden, z.B. von Schenk (1988) für die Bedingungen eines Endlagers in Granitgestein /17/ bzw. in der ehemaligen Eisenerzgrube Konrad /36/, da das Hauptaugenmerk meist auf die Standzeiten der Behälter ausgerichtet war.

Als Teilthema des Projektes MHV (MAW- und HTR-BE-Versuchseinlagerung in Bohrlöchern) wurden deshalb erstmals die Wasserstoffbildungsraten bei der anaeroben Korrosion von Behältermaterialien unter endlagerrelevanten Bedingungen experimentell bestimmt.

Die eingesetzte, fast kontinuierlich arbeitende Analysetechnik gestattete es dabei, den Verlauf der Korrosionsreaktionen mit hoher zeitlicher Auflösung zu beobachten.

2. Wasserstoffbildung bei der Korrosion von Metallen

2.1 Thermodynamische Betrachtungen

Nach DIN 50900, Teil 1 wird Korrosion definiert als „Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann.“

Grundvoraussetzung für das Eintreten einer Korrosionsreaktion ist die thermodynamische Instabilität des zu betrachtenden Metalls bezüglich seiner Umgebung.

Für wässrige Lösungen eignen sich zur thermodynamischen Abschätzung des Korrosionsverhaltens die von Pourbaix entwickelten Potential-pH-Diagramme (Pourbaix-Diagramme) /2/. In Abbildung 1 ist ein vereinfachtes Pourbaix-Diagramm für das System Eisen-H₂O bei 25°C dargestellt.

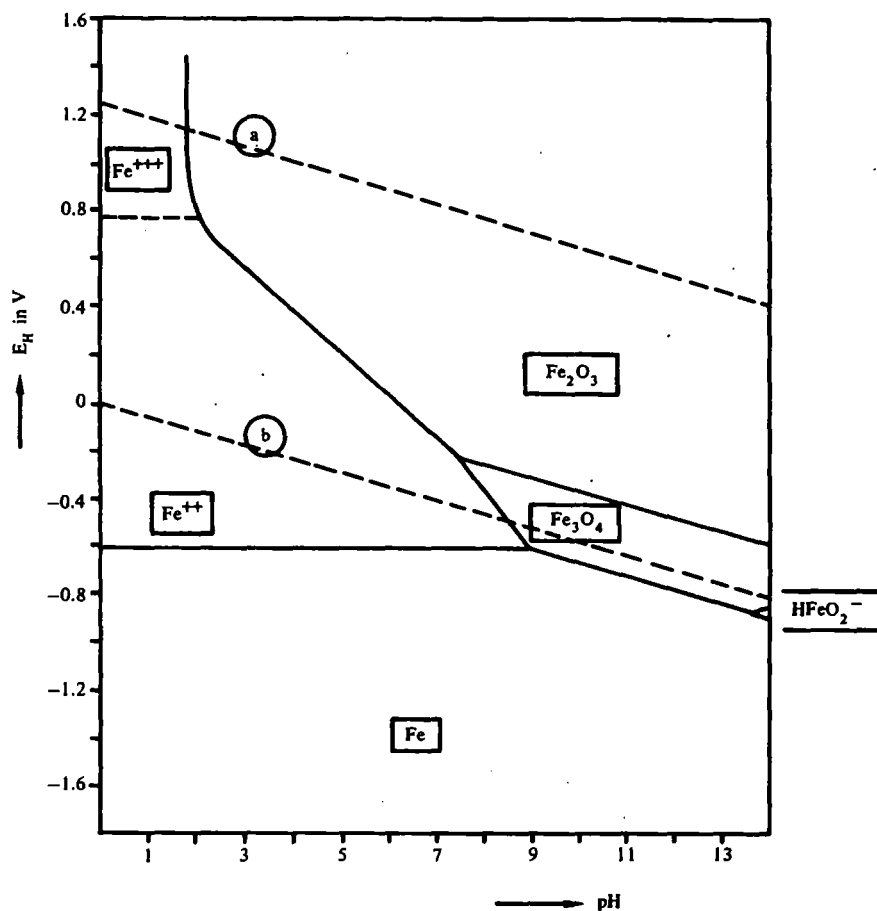


Abbildung 1: Pourbaix-Diagramm für das System Eisen-H₂O /32/

In einem Pourbaix-Diagramm sind die Stabilitätsbereiche von Metallionen, Oxiden und anderen in Lösung befindlichen Spezies dargestellt. Die Linien, die die Stabilitätsbereiche voneinander trennen, stellen die Gleichgewichtspotentiale zweier Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert dar. Meistens ist in den Diagrammen auch der elektrochemische Stabilitätsbereich von Wasser eingetragen.

In Abbildung 1 ist dies der Bereich zwischen den gestrichelten Linien der Wasserstoffelektrode (Linie b) und der Sauerstoffelektrode (Linie a). Daran läßt sich erkennen, ob eine Korrosionsreaktion z.B. unter Wasserstoffentwicklung ablaufen kann oder ob nur die Sauerstoffreduktion möglich ist. Im Falle des Eisens liegt die Linie des Übergangs Fe/Fe^{2+} unterhalb der Linie der Wasserstoffelektrode, d.h. die Auflösung von Eisen kann unter Wasserstoffentwicklung ablaufen.

Die Bruttoreaktion für die Reaktion von Eisen mit Wasser läßt sich daher folgendermaßen formulieren:



Das Reaktionsprodukt $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kann über die sog. Schikorr-Reaktion bei erhöhten Temperaturen in das thermodynamisch stabilere Endprodukt Magnetit umgewandelt werden /8, 9/.



Durch den vom gebildeten Wasserstoff möglicherweise verursachten Druckaufbau im Endlager können die Korrosionsreaktionen theoretisch zum Stillstand gebracht werden. Platts et al. haben dafür bei der Bildung des Korrosionsproduktes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ einen Gleichgewichtspartialdruck für Wasserstoff von ca. 140 bar abgeschätzt. Um die Magnetitbildung zu unterdrücken ist sogar ein Wasserstoffdruck von 800 bar nötig /15/.

2.2 Elektrochemische Betrachtungen

2.2.1 Anodische Teilreaktion

Abgesehen von der Reaktion von Metallen mit heißen Gasen, die auch als chemische Korrosion oder Verzunderung bezeichnet wird, sind die in wässrigen Lösungen ablaufenden Korrosionsreaktionen elektrochemischer Natur. Sie lassen sich als Redoxreaktionen formal in eine anodische (Oxidation) und eine kathodische Teilreaktion (Reduktion) aufteilen.

Für die Korrosion von Eisen in wässrigen Lösungen lautet die anodische Teilreaktion der Eisenauflösung:



Dies ist eine stark vereinfachte Darstellung. Der eigentliche Reaktionsmechanismus verläuft über mehrere Teilschritte unter Beteiligung adsorbierter OH-Spezies und ist noch nicht eindeutig geklärt [3, 4].

Auch das in einigen Versuchen eingesetzte Aluminium kann unter Wasserstoffentwicklung korrodieren. Hier lautet die anodische Teilreaktion:



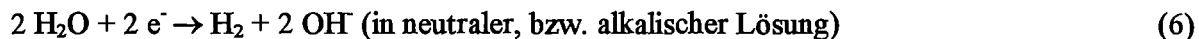
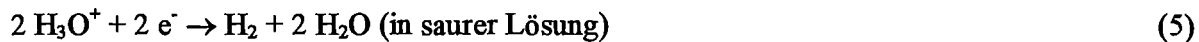
Aluminium hat mit einem Wert von -1,67 V ein sehr niedriges Standardpotential (gemessen gegen eine Normalwasserstoffelektrode), jedoch treten in der Praxis kaum Korrosionserscheinungen auf. Die Ursache hierfür ist die sofortige Ausbildung einer oxidischen Schutzschicht in Gegenwart von Sauerstoff bzw. Wasser(dampf). Sie besteht im wesentlichen aus zwei übereinanderliegenden Teilschichten; der nahezu porenfreien Grund- oder Sperrschicht aus amorphem Aluminiumoxid, deren Bildungsdicke temperaturabhängig ist, und einer porösen, wasserhaltigen Deckschicht mit geringen kristallinen Anteilen an Bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die Dicke der Sperrschicht beträgt in Luft ca. 0,01 bis 0,02 μm , die daraufliegende Deckschicht kann durch eine Wärmebehandlung mit kochendem Wasser oder Wasserdampf bis auf 0,7-2 μm anwachsen. Dabei bildet sich statt der unter Luftfeuchtigkeit oder kaltem Wasser entstehenden Deckschicht aus Bayerit eine Schicht aus Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$, wobei Wasser ausgeschieden wird.

Das Ausmaß der Aluminiumkorrosion ist weitgehend von den Eigenschaften dieser Schutzschichten abhängig. Der Abtrag bzw. die Löslichkeit der passivierenden Al_2O_3 -Schutzschicht wird in erster Linie vom pH-Wert, aber auch von der Temperatur, der Zusammensetzung des Elektrolyten und dessen Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst. Aufgrund des amphoteren Verhaltens der Al_2O_3 -Schutzschicht steigt die Korrosionsgeschwindigkeit von Aluminium bei pH-Werten kleiner 4 und größer 9 stark an. Im Bereich von pH 5-7 ist die Flächenkorrosionsrate minimal /40/.

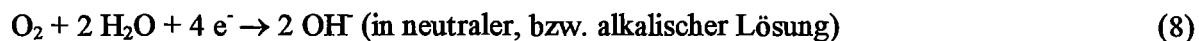
2.2.2 Kathodische Teilreaktion

Für die kathodische Teilreaktion kommt im Prinzip jede Reaktion in Frage, die ein positiveres Gleichgewichtspotential als die Metallauflösungsreaktion besitzt. In wässrigen Lösungen sind dies im allgemeinen die Reduktion von H_3O^+ -Ionen (Wasserstoffbildungsreaktion) bzw. die Reduktion von gelöstem Sauerstoff, wobei der Sauerstoffreduktion der Übergang von Sauerstoffmolekeln aus der Gasphase in die jeweilige Elektrolytlösung vorgelagert ist.

Wasserstoffbildungsreaktion:



Sauerstoffreduktion:



Unter aeroben Bedingungen können beide Teilreaktionen unabhängig nebeneinander ablaufen. In welchem Ausmaß dies geschieht, ist im wesentlichen vom pH-Wert und dem Sauerstoffgehalt des Elektrolyten abhängig. Rein thermodynamisch betrachtet besitzt die Sauerstoffreduktion, mit ihrem bei gleichem pH-Wert um 1,23 V höheren Gleichgewichtspotential, die größere Triebkraft. Da die Austauschstromdichten für die Wasserstoffbildung jedoch meist um mehrere Größenordnungen größer sind als diejenigen der Sauerstoffreduktion, wird die Wasserstoffbildungsreaktion kinetisch stark bevorzugt /41/.

Insgesamt ergibt sich daraus vereinfacht, daß in sehr stark sauren Lösungen die Wasserstoffbildungsreaktion dominierend ist. Mit steigendem pH-Wert gewinnt die Sauerstoffreduktion jedoch zunehmend an Bedeutung, da sich bei fallender H_3O^+ -Konzentration auch die Austauschstromdichten der Wasserstoffbildung entsprechend erniedrigen.

Außerdem wird mit steigendem pH-Wert auch die Potentialdifferenz zwischen der Metallauflösungsreaktion und der Wasserstoffbildungsreaktion geringer, d.h. die thermodynamische Triebkraft wird vermindert. Deshalb ist bei alltäglichen Korrosionserscheinungen, bei denen meist aerobe Bedingungen und ungefähr neutrale Elektrolyte vorliegen, hauptsächlich die Sauerstoffreduktion von Bedeutung.

Unter anaeroben Bedingungen, wie sie in einem Endlager für radioaktive Abfälle nach einiger Zeit anzutreffen sind, kann naturgemäß nur die Wasserstoffbildungsreaktion als einzig mögliche kathodische Teilreaktion ablaufen.

Die Messung der Wasserstoffbildung kann damit unter anaeroben Bedingungen ebenso zur Ermittlung von Korrosionsraten dienen, wie dies bei gravimetrischen Korrosionsuntersuchungen durch Beobachtung der anodischen Teilreaktion, der Eisenauflösung, üblich ist. Im Gegensatz zur gravimetrischen Methode, bei der Proben zur Ermittlung des Gewichtsverlustes entnommen und abgeätzt werden müssen, kann die in dieser Arbeit eingesetzte Wasserstoffmesstechnik ohne Unterbrechung des Korrosionsvorgangs durchgeführt werden. Dadurch wird eine quasi „on line“-Beobachtung der Korrosionsreaktion mit Angabe momentaner Korrosionsraten möglich, während mit der gravimetrischen Methode nur über den Versuchszeitraum gemittelte Werte gemessen werden können.

2.3 Literaturüberblick zur Wasserstoffbildung bei der anaeroben Korrosion von Metallen

Die Wasserstoffbildungsreaktion gehört zu den am häufigsten untersuchten Reaktionen in der Elektrochemie. Neben ihrer technologischen Bedeutung, z.B. bei Elektrolysereaktionen, gilt sie in der Grundlagenforschung als eine der Standardreaktionen bei Elektrodenvorgängen. Übersichtsartikel über kinetische und mechanistische Parameter der Wasserstoffbildungsreaktion an Eisenelektroden, insbesondere für saure Lösungen, sind von Kuhn et al. und Appleby et al. verfasst worden /5, 6/.

Direkte Messungen der Wasserstoffbildung bei anaeroben Korrosionsreaktionen sind, wegen der in der Technik eher selten vorkommenden Randbedingung „anaerob“, hauptsächlich nur auf zwei Gebieten durchgeführt worden, beim Betrieb von Dampfkesseln in Kraftwerken und, in neuerer Zeit, bei Korrosionsuntersuchungen im Rahmen der nuklearen Entsorgung radioaktiver Abfälle.

Bereits 1928 führten Thiel und Luckmann eine bemerkenswerte Untersuchung „Über Schutzwirkungen bei der Korrosion des Eisens unter den Bedingungen des Dampfkesselbetriebes“ durch /7/. Dort wurde ein Versuchsaufbau eingesetzt, der dem später hier beschriebenen sehr ähnelt. Der gebildete Wasserstoff wurde durch Verbrennung zu Wasser an erwärmtem Palladiumasbest nachgewiesen. Als Elektrolyt wurde neben Wasser unter anderem auch 2n NaCl-Lösung eingesetzt.

Bei Versuchen unter aeroben Bedingungen wurde von den Autoren festgestellt, daß die Wasserstoffbildung in Gegenwart von Luftsauerstoff nicht, wie zunächst vermutet werden kann, vermindert wird, sondern beträchtlich ansteigt. Eine Erklärung für dieses Verhalten wurde von den Autoren nicht gegeben.

Im Jahre 1929 führte Schikorr manometrische Untersuchungen über die Wasserstoffbildung bei der Eisenkorrosion durch. Dabei postulierte er auch die später nach ihm benannte sog. Schikorr-Reaktion /8, 9/:



Diese Reaktion, die die Bildung des thermodynamisch stabileren Endproduktes Magnetit bei der anaeroben Korrosion beschreibt, kann auch in Lösung als rein chemische Reaktion, d.h. nicht als Elektrodenreaktion, ablaufen.

In neuerer Zeit wurden von Kittel und Schlizio (1976) und von Schlizio et al. (1985) Wasserstoffmessungen im Wasser-Dampfkreislauf bzw. in Mittel- und Hochdruckerhitzern von Kraftwerken bei Temperaturen bis über 500°C zur Deutung von Korrosionsvorgängen und der Ausbildung von Schutzschichten durchgeführt /10, 11/.

Gaschromatographisch ermittelte Wasserstoffbildungsraten wurden von McEnaney (1978) zur Beschreibung der Korrosionsvorgänge an grauem Gußeisen bei 75-90°C in einem Zentralheizungssystem herangezogen /12/.

Jelinek und Neufeld (1982) untersuchten den Einfluß von Kupfer auf die Wasserstoffentwicklung von Stahl in Wasser bei 60-90°C /13/. Dabei wurde keine Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbildung festgestellt. Auch hatte das in Spuren zugesetzte Kupfer keinen katalytischen Einfluß auf die Wasserstoffentwicklung.

Aus dem Bereich des Flugzeugbaus stammt eine gaschromatographische Untersuchung der Wasserstoffbildung bei der Korrosion von AlMg (5154) und AlCuMg (2024) in destilliertem Wasser bei 70°C /14/.

Im Bereich der nuklearen Entsorgung ist vor allem die Wasserstoffbildung bei der Korrosion von unlegierten Stählen in granitischen Grundwässern untersucht worden. Die meisten Untersuchungen wurden dabei für die schweizerische NAGRA durchgeführt. Ein Literaturüberblick im Hinblick auf schwedische granitische Grundwässer wurde von Platts et al. (1994) erstellt /15/.

Schenk untersuchte bereits 1983 die Wasserstoffbildung von unlegierten Stahlproben in CO₂- und O₂-haltigen Wässern mit Hilfe einer gaschromatographischen Methode /16/. Im Jahre 1988 erfolgte eine Untersuchung mit synth. granitischen Tiefenwässern, wobei zusätzlich auch der Chloridgehalt im Bereich von 0-8000 ppm und der pH-Wert variiert wurde /17/.

Im Jahre 1994 wurde von Schenk die Wasserstoffbildung von Eisen unter den Bedingungen des geplanten Endlagers im ehemaligen Eisenerzbergwerk Konrad untersucht. Unter anderem wurde der Einfluß von Zementversatz und von organischen Komplexbildnern (EDTA, Na-Gluconat) bestimmt. Der gebildete Korrosionswasserstoff wurde gaschromatographisch und manometrisch (über den Druckanstieg) nachgewiesen/36/.

Zwei manometrische Langzeituntersuchungen der Wasserstoffbildung bei Raumtemperatur wurden von Kreis (1991) und Grauer et al. (1991) durchgeführt. Untersucht wurden hier vor allem alkalische Wässer aber auch granitische Tiefenwässer /18, 19/.

Von Matsuda et al. (1995) liegt eine ebenfalls gaschromatographische Messung der Wasserstoffbildung von unlegiertem Stahl in Bentonit- und Zementwässern, sowie in synth. Meerwasser vor. Dabei wurden innerhalb von 30 Tagen Versuchszeit jedoch nur fünf Gasanalysen durchgeführt. Neben anaeroben Bedingungen wurden auch aerobe Bedingungen untersucht. In Gegenwart von Sauerstoff war dabei die Wasserstoffbildung erheblich erhöht /20/.

Allen Untersuchungen der Wasserstoffbildung ist gemeinsam, daß zu Beginn ein mehr oder minder stark ausgeprägtes Maximum der Wasserstoffbildung auftrat, das dann meist im Verlauf weniger Tage auf sehr geringe Endwerte abklang.

Messungen der Wasserstoffbildung bei der Korrosion unterschiedlicher Behältermaterialien in stark salinaren Lösungen, wie sie im Störfall z.B. auch für das Endlager Gorleben erwartet werden, sind nur vereinzelt durchgeführt worden.

Telander und Westerman (1993) untersuchten die Wasserstoffbildung für das amerikanische Endlagerprojekt WIPP (waste isolation pilot plant), einer Endlagerstätte, die für Transurane in einer Salzformation in der Nähe von Carlsbad/New Mexico geplant ist. Neben niedrig legierten Stählen wurde auch das Korrosions- und Gasbildungsverhalten von Kupfer- und Titanlegierungen untersucht. Die Versuchstemperatur betrug einheitlich 30°C. Besondere Berücksichtigung fand die Gegenwart von CO₂ und H₂S in den Salzlaugen. Die Gasbildung wurde über den Druckanstieg in den Versuchsbehältern und durch Gasanalysen nach Versuchsende bestimmt /37/.

In Deutschland sind von Smailos et al. eine Vielzahl von gravimetrisch ermittelten Korrosionsraten (ohne Bestimmung der Wasserstoffbildung) zur Abschätzung des Korrosionsverhaltens verschiedener Behältermaterialien für radioaktive Abfälle in Salzlösungen veröffentlicht worden /21-26/.

3. Auswahl der zu untersuchenden Metalle

Die Korrosionsversuche sollten mit einer Auswahl derjenigen Metalle durchgeführt werden, die in einem zukünftigen Endlager als Behälter- und Verpackungsmaterialien zu erwarten sind. Daher wurde zunächst eine mengenmäßige Bilanzierung der zu erwartenden Abfälle und der entsprechenden Behältermaterialien erstellt. Berücksichtigt wurden dabei die Endlagergebundemengen aus der Wiederaufarbeitung sowie der danach bis 2030 zu erwartende Abfall, unter der Annahme, daß kein weiterer KKW-Zubau erfolgt und abgebrannte Brennelemente nicht mehr wiederaufgearbeitet werden /27-30/.

3.1 Abfall aus der Wiederaufarbeitung

Abgebrannte Brennelemente aus deutschen Kernkraftwerken werden bei der französischen COGEMA und bei der britischen BNFL zur Rezyklierung von Plutonium und Uran wiederaufgearbeitet.

Die insgesamt kontraktierte Menge an wiederaufzuarbeitendem Brennstoff der sog. 1. Zehnjahresperiode (1985-1994) beträgt etwa 5500 t. Davon entfallen auf COGEMA 4600 t und auf BNFL 880 t. Die ersten Abfälle wurden 1996 zurückgeliefert.

In Tabelle 2 sind, getrennt für COGEMA und BNFL, die zu erwartenden Abfallarten und die entsprechende Gebindezahl der jeweiligen Abfallbehälter aufgeführt.

Neben den Metallen der Behältermaterialien treten als direkte metallische Komponenten des Abfalls noch Zircaloy und Inconel auf. Die Gesamtmenge an Zircaloy aus den BE-Hüllrohren beträgt bei COGEMA ca. 1250 t, bei BNFL fallen ca. 234 t an. Die Inconelmenge beträgt bei COGEMA ca. 62 t und bei BNFL ca. 13,5 t.

Tabelle 2: Behältermengen aus fest kontraktierten Mengen an wiederaufzuarbeitendem Brennstoff

Abfallart und -gebinde	Endlagergebinde	Werkstoff	Anzahl	Leergewicht pro Gebinde [t _{Fe}]	Gesamtgewicht [t _{Fe}] und (%)
COGEMA					
verglaste Spaltprodukte und FKS, Kokille 180 l	Kokille 180 l	1.4833	2800 (3460)**	0,080	224 (0,6)
zem. Hülsen und Strukturteile, Hülsenfaß 1500 l	Hülsenfaß 1500 l oder	1.4306	1900	0,450	855 (2,3)
	Gußbehälter 35 T (1 Faß)				
bit. Fällschlämme, Bitumenfaß 210 l	Gußcontainer Typ VII (5 Fässer)	0.7043	720	16,5	11880 (31,3)
zem. α-haltige Abfälle, Rundbehälter 1200 l (Zement-Behälter)	Gußbehälter Typ IV	0.7043	1660	9,9	16434 (43,3)
zem. kompaktierte Abfälle, Faserzement-Behälter 620 l	Container Typ V	1.0037	3700	1,7	6290 (16,6)
BNFL					
verglaste Spaltprodukte, Kokille 180 l	Kokille 180 l	1.4833	700	0,085	60 (0,2)
zem. Hülsen, Strukturteile und FKS, Stahlfäß 500 l	Hülsenfaß 500 l oder	1.4404	1900 (FKS 380, H&E 645)**	0,2*	380* (1,0)
	Gußbehälter				
verpresste Mischabfälle	Container Typ V	1.0037	620	1,7	1054 (2,8)
zem. Ba-carbonat- und MEB-Schlämme, Stahlfäß 500 l	Gußbehälter Typ II	0.7043	140	5,6	784 (2,1)
					Σ 37961

* geschätzt anhand ähnlicher Behälter

** plausible Angaben von Papp /27/ wegen Mengenverhältnis Cogema/BNFL

3.2 Prognose für Abfallmengen nach Erfüllung der Wiederaufarbeitungsaltverträge

Insgesamt fallen nach Erfüllung der WA-Altverträge bei Betriebsstillegungen der vorhandenen KKW ohne Ersatzzubau bis 2030 insgesamt ca. 11.000 t Brennstoff an /28/.

Bei der Endlagervariante „Streckenlagerung“ werden die entsprechenden BE in 2.600 Polluxbehälter (Pollux-8 DWR-BE) verpackt. Daraus ergibt sich für den Werkstoff 1.6210, der den eigentlichen Endlagerbehälter darstellt, eine Menge von 49.400 t. Der Endlagerbehälter soll von einem Abschirmbehälter aus Sphäroguß 0.7043 umgeben sein, was einer Menge von 96.200 t entspricht.

Bei der zweiten Endlagervariante, der „Bohrlochlagerung“, sollen die BE in Pollux-Kokillen endgelagert werden. Diese bestehen aus dem Baustahl 1.6210. Jede Kokille kann ein halbes BE aufnehmen. Daraus ergibt sich eine Gesamtmenge von ca. 30.784 t.

Weiterhin fallen mit den Brennelementen etwa 4.400 t Zircaloy und 260 t Inconel an.

Von mengenmäßig untergeordneter Bedeutung sind die Al-Brennelemente aus Forschungsreaktoren. Der Bestand an Brennelementen aus Forschungsreaktoren wurde für 1990 mit 7417 Stück angegeben, was einer Aluminiummenge von etwa 7.5 t entspricht. In Zukunft sollen jährlich etwa 200 Brennelemente anfallen.

3.3 Werkstoffauswahl für Korrosionsversuche

Legt man bei der Werkstoffauswahl für die Korrosionsversuche die Werte aus Tabelle 2 und der Prognose „Streckenlagerung“ zugrunde, ergeben sich danach folgende in einem Endlager insgesamt zu erwartende Metallmengen:

Tabelle 3: Metallische Werkstoffmengen

Werkstoff	Art	Menge t	%
0.7043	Sphäroguß	125.298	66,00
1.6210	Baustahl	49.400	26,02
1.0037	Baustahl	7.344	3,87
1.4306	Edelstahl	855	0,45
1.4833	Edelstahl	284	0,15
1.4404	Edelstahl	380	0,20
Zircaloy	Zr-Legierung	5.924	3,12
Inconel	Ni-Basislegierung	336	0,18
Aluminium*		7	0,004

*Bestand 12/90

Die Werkstoffe 0.7043 und 1.6210 des Polluxbehälters ergeben über 90% der insgesamt zu erwartenden Metallmengen, wobei der Sphäroguß 0.7043 mit ca. 2/3 der Gesamtmenge die Hauptkomponente darstellt. Für die Korrosionsversuche wurden außer Inconel und dem Edelstahl 1.4404 alle Metalle aus Tabelle 3 eingesetzt. Statt des Baustahls 1.0037 wurde in Absprache mit dem Auftraggeber der Baustahl 1.0038 verwendet. Dadurch werden über 96% der im Endlager zu erwartenden Metallmengen abgedeckt.

4. Experimenteller Teil

4.1 Aufstellung des Korrosionsmilieus

Als Korrosionsmedien wurden Salzlaugen verwendet, die möglicherweise in einem salinaren Endlager auftreten können. Dazu gehören gesättigte NaCl-Lösung, quinäre Lauge und eine MgCl₂-reiche Lauge. Weiterhin wurde Salzgrus als Korrosionsmedium mit stark eingeschränktem Feuchteangebot eingesetzt. Zur Entfernung des Sauerstoffs aus den Salzlaugen wurde für mehrere Stunden ein kräftiger Argon-Gasstrom durch die Lösungen geleitet. Der Restsauerstoffgehalt betrug danach weniger als 50 ppb.

Die pH-Werte der eingesetzten Salzlaugen wurden, wenn angegeben, vor und nach dem Versuch mit einer pH-Einstabmeßkette Typ „ROSS“ (Fa. Orion) bestimmt. Die Herstellung der Laugen erfolgte gemäß /31/. Sie wurden im Temperaturbereich von 23-90°C ohne Nachsättigung eingesetzt, um bei allen Temperaturen die gleichen Elektrolytkonzentrationen vorzugeben und hatten die folgende Zusammensetzung:

- quinäre Lauge im Punkt Q (Lösung 1)

	Mol/1000 Mol H ₂ O
NaCl	6,8
KCl	17,4
MgCl ₂	77,3
MgSO ₄	3,2

- MgCl₂- und CaCl₂-reiche Lösungen (Lösung 2)

	Mol/1000 Mol H ₂ O
NaCl	1,49
KCl	0,40
MgCl ₂	97,21
CaCl ₂	5,68
CaSO ₄	0,01

- gesättigte NaCl-Lösung

- Salzgrus (wie aus dem Salzbergwerk Asse angeliefert), Restfeuchte ca. 0,04 Gew. %

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse von drei Analysen aufgeführt, die vom chemischen Labor des Fachbereichs Endlagersicherheitsforschung der GRS durchgeführt wurden. Als mineralische Phasen werden Halit und Anhydrit angegeben.

Tabelle 4: Chemische Analyse von drei Salzgrus-Proben aus dem Salzbergwerk Asse

Bestandteil	Gehalte in [Gew.-%]		
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Ca	0,437	1,18	0,973
K	0,0194	0,0230	0,0213
Li	0,0000250	0,0000249	0,0000249
Mg	0,0151	0,0204	0,0185
Na	39,4	39,0	38,0
SO ₄	1,11	2,83	2,35
Cl (berechnet)	60,02	58,39	58,6
H ₂ O	0,0392	0,0341	0,0401

In den obengenannten Korrosionsmedien wurde die Wasserstoffbildung bei 23, 60 und 90°C untersucht. Ein Einzelversuch wurde auch bei 150°C durchgeführt, wobei als Basis Q-Lauge verwendet wurde, die dann bis 150°C mit MgCl₂ nachgesättigt wurde. Weitere Einzelversuche wurden unter dem Einfluß ionisierender Strahlung (2 kGy/h), in Gegenwart von Sulfid- und Carbonationen (jeweils 100 ppm), und durch manometrischen Nachweis des Wasserstoffs durchgeführt.

4.2 Versuchsaufbau und Durchführung der Versuche zur gaschromatographischen Wasserstoffbestimmung

Die Bestimmung der Wasserstoffbildungsrate erfolgt quasi kontinuierlich mit Hilfe eines Prozeßgaschromatographen in sechs parallel geschalteten, von inertem Trägergas durchströmten, Glasapparaturen. Die Versuchsdauer betrug mindestens 500 Stunden, außer wenn schon vorher die Bestimmungsgrenze des Gaschromatographen für Wasserstoff unterschritten wurde.

Der Aufbau der Anlage ist in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Abbildung 4 zeigt ein Probegefäß mit Metallprobe (ohne Salzlauge).

Die Versuchsanlage besteht im wesentlichen aus den Komponenten Gasversorgung, Massendurchflußregler, Ofen mit sechs gläsernen Probengefäßen, Probenaufbereitung, Prozeßgaschromatograph, Programmgeber und Personalcomputer zur Steuerung und Datenerfassung.

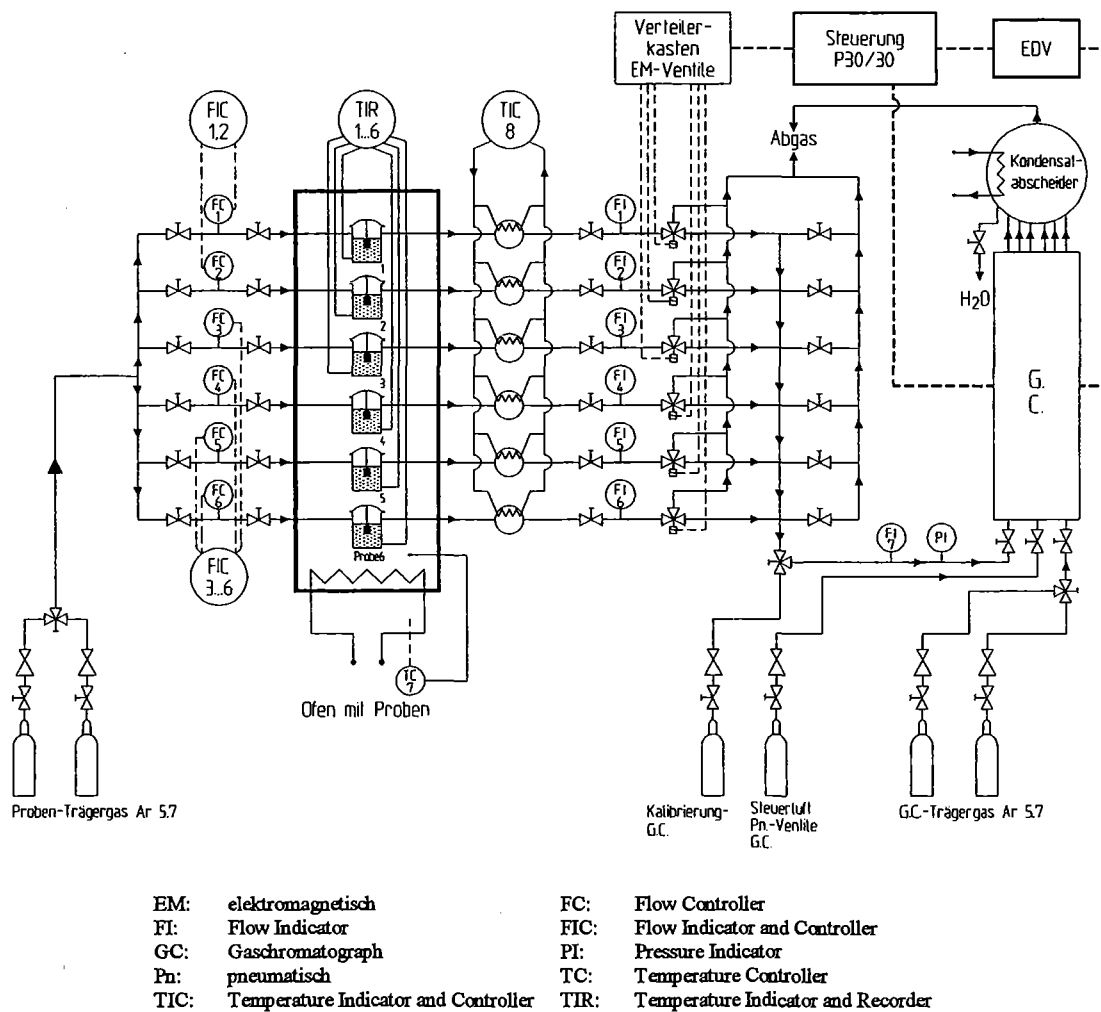


Abbildung 2: Versuchsanlage zur gaschromatographischen Wasserstoffbestimmung

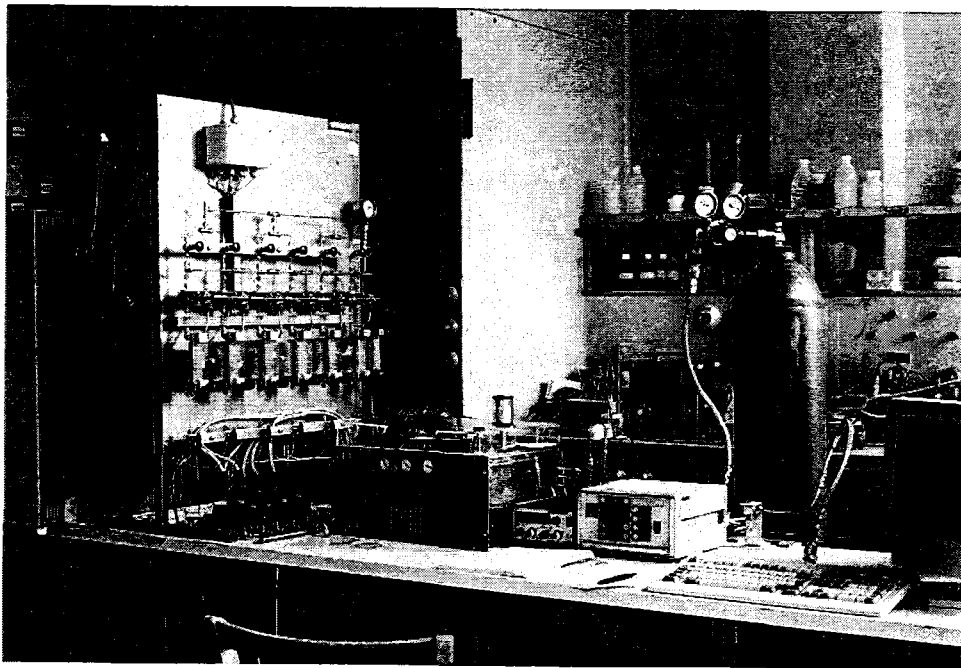


Abbildung 3: Gesamtansicht der gaschromatographischen Versuchsanlage (v.l.n.r. Ofenrückseite, Meßgasaufbereitung, Gaschromatograph, Gasdurchflußregler, Personalcomputer)

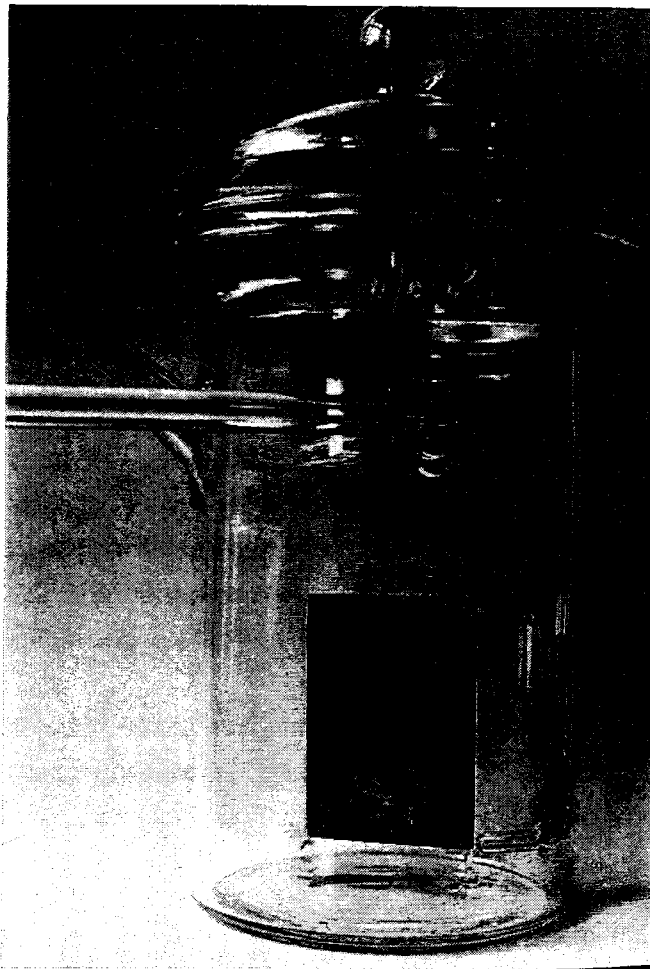


Abbildung 4: Gläsernes Probegefäß mit Metallprobe

Die zu untersuchenden Metalle wurden in Form von flachen rechteckigen Stücken mit einer Oberfläche von ca. 70 cm² eingesetzt. Zur Vorbereitung wurden sie in mehreren Schritten naß bis Körnung 1200 geschliffen, danach mit Aceton entfettet, getrocknet und in einem Exsikkator aufbewahrt. Nach dem Ausmessen und Wägen der Proben wurden sie in die mit dem jeweiligen Korrosionsmedium gefüllten Glasgefäße eingebracht.

Die Glasgefäße besitzen ein Volumen von ca. 2 l und sind zur Temperierung in einem Ofen (Fa. Heraeus) untergebracht. Durch Gaszu- und -ableitungen wurden die Gefäße oberhalb des Flüssigkeitsspiegels kontinuierlich mit Argon 5.7 durchströmt. Die Gasflüsse konnten über Massendurchflußregler Typ 5850 E (Fa. Brooks) individuell im Bereich von 0-30 Nml/min eingestellt werden (FC 1-6, FIC 1-6 in Abb.2).

Nachdem das Proben-Trägergas den Korrosionswasserstoff aufgenommen hatte, wurde es zur Abscheidung von Wasserdampf hinter dem Ofen durch Glaskühler (5°C) geleitet und gelangte dann in die sog. Meßgasaufbereitung (Fa. Siemens), die mit elektromagnetischen Ventilen und Strömungsmessern (FI 1-6 in Abb. 2) versehen ist. Über die Magnetventile wurde jeweils einer der sechs Gasströme vom Prozeßgaschromatographen angesteuert und zur Messung gebracht, ansonsten der Abluft zugeführt. Jeder Meßgasstrom wurde im Abstand von 20 Minuten dreimal hintereinander analysiert. Danach wurde auf den nächsten Gasstrom umgeschaltet.

Der Chromatograph vom Typ P 101 (Fa. Siemens) ist mit einem Mikrowärmeleitfähigkeitsdetektor und einem Gasdosierventil (Fa. Valco) ausgestattet. Die Gasdosierschleife hatte ein Volumen von 2 ml. Die Temperatur des Säulenofens betrug 90°C. Mit einer Porapak-Säule Q 80/100 (Länge 0,7 m; Innendurchmesser 3mm) wurde zunächst der restliche Wasserdampf vom Argon/Wasserstoff-Gemisch abgetrennt. Nachdem das Argon/Wasserstoffgemisch die Säule passiert hatte, wurde auf Rückspülung umgeschaltet und das zurückgehaltene Wasser in die Abluft geleitet.

In einer nachgeschalteten Molekularsiebsäule 5 Å 80/100 (Länge 1 m; Innendurchmesser 3 mm) wurde dann der Wasserstoff vom Argon und der zu Versuchsbeginn noch in Spuren vorhandenen Luft abgetrennt. Als Trägergas für den Gaschromatographen wurde ebenfalls Argon 5.7 verwendet. Die Steuerung des Gaschromatographen erfolgte durch einen Programmgeber P30/30 (Fa. Siemens), der über einen Personalcomputer bedient wird.

Nach Versuchsende wurden die Metallstücke der jeweiligen Lauge entnommen, und die Korrosionsprodukte wurden zur gravimetrischen Bestimmung des Massenverlustes zunächst mit Wasser abgespült und dann in Clarke-Lösung (Eisenwerkstoffe) bzw. CrO₃/H₃PO₄ -Lösung (Aluminium) bei Raumtemperatur abgebeizt (Tabelle 5). Anschließend wurden die Proben getrocknet und gewogen.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Abbeizlösungen /38/

<u>Clarke-Lösung</u>	<u>CrO₃/H₃PO₄ -Lösung</u>
konz. HCl (spez. Dichte 1,19): 1000 ml	H ₂ O: 950 ml
Sb ₂ O ₃ : 20 g	CrO ₃ : 20 g
SnCl ₂ : 50 g	H ₃ PO ₄ (spez. Dichte 1,69): 50 ml

Zu Beginn des Projektes wurden Vorversuche zur Bestimmung der optimalen Meßgasdurchflusses mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt. Da die Differenz der Wärmeleitfähigkeiten zwischen Argon und Wasserstoff jedoch größer ist als zwischen Stickstoff und Wasserstoff, wurde die Apparatur dann auf den Betrieb mit Argon als Trägergas umgestellt. Dadurch wurde die Bestimmungsgrenze des Gaschromatographen für Wasserstoff auf ca. 2 vpm herabgesetzt, was bei einem Gasdurchfluß von 800 ml/h und 70 cm² Probenoberfläche einer minimal nachweisbaren Korrosionsrate von ca. 0,6 µm/a und einer Wasserstoffbildungsrate von ca. 200 µl H₂/m² h entspricht.

Die Bestimmungsgrenze des Gaschromatographieverfahrens für Wasserstoff wurde mit Hilfe der Verfahrensstandardabweichung ($\pm 0,47$ ppm, 99%) bestimmt, die bei den Kalibrierungen des Gaschromatographen mit den Prüfgasen von 5vpm und 100 vpm Wasserstoff in Argon ermittelt wurde /39/.

Von der Bestimmungsgrenze als einer verfahrensorientierten Kenngröße zu unterscheiden ist die Nachweisgrenze einer Meßmethode. Die Bestimmungsgrenze gibt nach statistischen Kriterien die minimal quantitativ zu bestimmende Stoffmenge für eine ganze Versuchsmethode an, während die Nachweisgrenze nur unter Berücksichtigung der Streuung von Blindwerten einer Meßmethode die minimal nachweisbare Menge angibt. Die Nachweisgrenze ist normalerweise definiert als Summe aus dem Mittelwert des Basislinienrauschens und der dreifachen Standardabweichung des Rauschens. Da die Basislinie bei den vorliegenden Messungen jedoch immer einen treppenförmigen Verlauf aufwies und das Rauschen nicht in Form von auswertbaren „Basislinienpeaks“ auftrat, konnte die Nachweisgrenze nicht auf die übliche Weise bestimmt werden.

Der Gaschromatograph wurde spätestens nach Durchführung von zwei Versuchsreihen mit Prüfgas von 5 vpm und 100 vpm Wasserstoff in Argon (Fa. Messer Griesheim) kalibriert. Die Kalibrierfaktoren änderten sich dabei während der gesamten Laufzeit des Projektes nur unwesentlich.

4.3 Auswertung der gaschromatographischen Meßergebnisse

Die Berechnung der momentanen Wasserstoffbildungsrate aus den im Probegas Argon gemessenen Wasserstoffkonzentrationen erfolgte nach folgender Formel:

$$WBR = \frac{WK \cdot PG}{F} \quad (9)$$

mit: WBR = Wasserstoffbildungsrate [$\mu\text{l}/\text{m}^2 \text{ h}$]
 WK = gemessene Wasserstoffkonzentration [$\mu\text{l}/\text{l}$], entspricht vpm H_2
 PG = Probegasdurchfluß [l/h]
 F = Probenfläche [m^2]

Für die Berechnung der zum jeweiligen Versuchszeitpunkt gebildeten Wasserstoffmenge WM wurde die Wasserstoffbildungsrate zwischen zwei Messzeitpunkten als konstant angenommen. WM wurde dann nach Gleichung 10 berechnet:

$$WM = WBR_{(T_n)} (T_n - T_{n-1}) \quad (10)$$

mit: WM = gebildete Wasserstoffmenge [$\mu\text{l}/\text{m}^2$]
 $WBR_{(T_n)}$ = Wasserstoffbildungsrate [$\mu\text{l}/\text{m}^2 \text{ h}$] zum Zeitpunkt T_n , mit $n=1, 2, 3\ldots$
 T_n = Versuchszeit zum Zeitpunkt der Bestimmung von WBR [h]
 T_{n-1} = Versuchszeit zum Zeitpunkt der vorhergehenden WBR -Bestimmung [h]

Durch Aufsummieren wurde daraus die insgesamt während des Versuches gebildete Wasserstoffmenge und die über den Versuchszeitraum gemittelte Wasserstoffbildungsrate berechnet.

Aus der Wasserstoffbildungsrate WBR wurde die äquivalente momentane Eisenkorrosionsrate KR bestimmt nach:

$$KR = \frac{WBR \cdot 8760 \cdot MG}{MV \cdot D} \quad (11)$$

mit: KR = Eisenkorrosionsrate [$\mu\text{m}/\text{a}$]
 WBR = Wasserstoffbildungsrate [$\mu\text{l}/\text{m}^2 \text{ h}$]
 MG = Molmasse des Eisens [g/Mol]
 MV = Standardmolvolumen des Wasserstoffs [l/Mol]
 D = Dichte des Eisens [g/m^3]
 8760 = h/a

Für der Berechnung wurde die Stöchiometrie der Reaktion nach Gleichung (1) herangezogen.

Die über den Versuchszeitraum gemittelte gaschromatographische Korrosionsrate, die zum Vergleich mit den gravimetrischen Werten diente, wurde aus dem Mittelwert der Wasserstoffbildungsrate bestimmt.

5. Versuchsergebnisse

In den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen sind die gaschromatographisch ermittelten Wasserstoffbildungs- und die daraus abgeleiteten Korrosionsraten der verschiedenen Metalle in den unterschiedlichen Korrosionsmedien dargestellt.

Da bei den meisten Versuchen Doppelbestimmungen durchgeführt worden sind, enthalten die Tabellen für jeden Versuch meist zwei Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten. Den über den Versuchszeitraum gemittelten Raten sind die Endwerte bei Versuchsende, sowie die gravimetrisch ermittelten Korrosionsraten gegenübergestellt, wobei die Endwerte jeweils den Mittelwert der vier letzten Messungen darstellen. Weiterhin sind die pH-Werte der Salzlösungen bei Versuchsbeginn und -ende, soweit sie bestimmt wurden, aufgeführt.

Die Abbildungen stellen exemplarisch den Verlauf der Wasserstoffbildung bzw. der Korrosionsrate einer der Messungen der Doppelbestimmung dar.

5.1 Wasserstoffbildung in Salzgrus

Für die Versuche wurde Salzgrus mit natürlicher Restfeuchte aus dem Versuchsbergwerk Asse verwendet, der wie angeliefert eingesetzt wurde. Da der Salzgrus in den Korrosionsgefäßen fortwährend von Trägergas überströmt wurde, war damit zu rechnen, daß er mit der Zeit austrocknet. Deshalb wurden unterhalb der eigentlichen Salzgrusschüttung einige Milliliter art-eigene gesättigte „Salzgruslauge“ vorgelegt, um während des Versuches eine konstante relative Luftfeuchte aufrecht zu erhalten.

In den nachfolgenden Abbildungen 5-7 ist der zeitliche Verlauf der Wasserstoffbildung für die Werkstoffe 1.0038, 1.6210 und 0.7043 bei Temperaturen von 60 und 90°C dargestellt. Bei Raumtemperatur konnte gaschromatographisch keine Wasserstoffbildung nachgewiesen werden. In Tabelle 6 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt dargestellt.

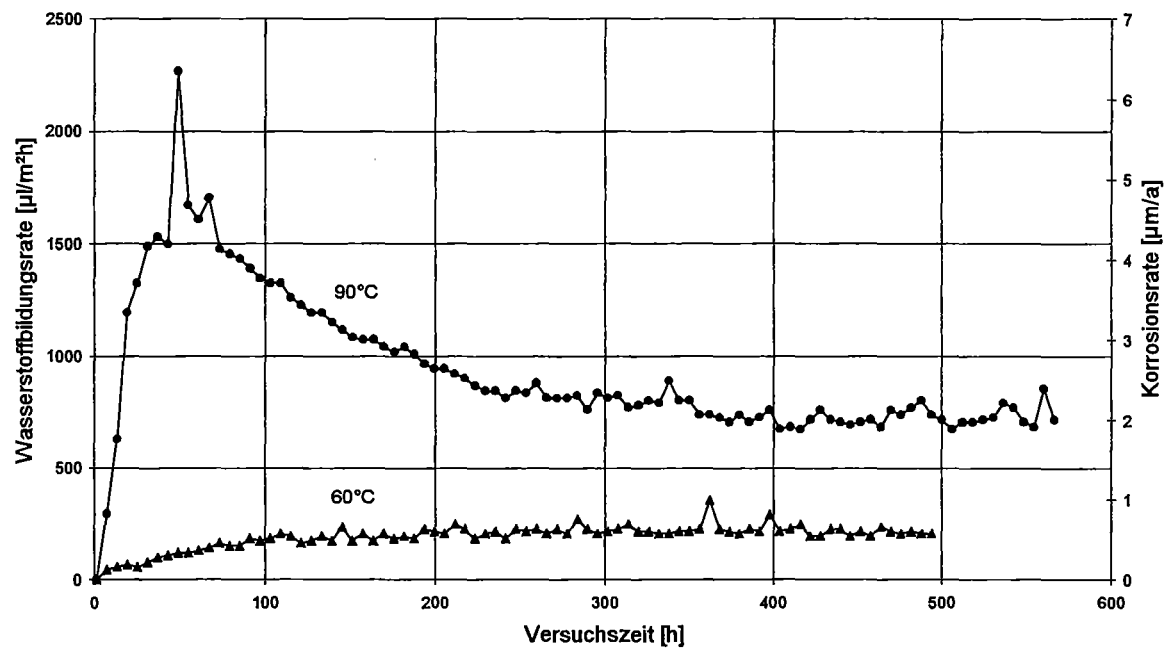


Abbildung 5: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in Salzgrus

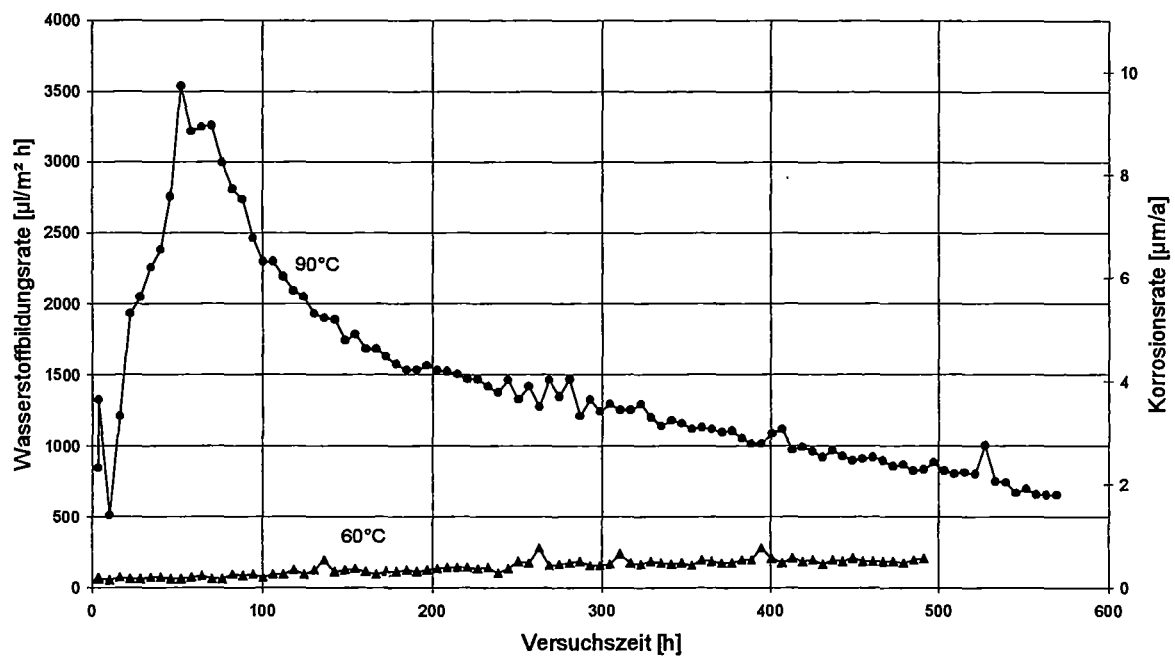


Abbildung 6: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in Salzgrus

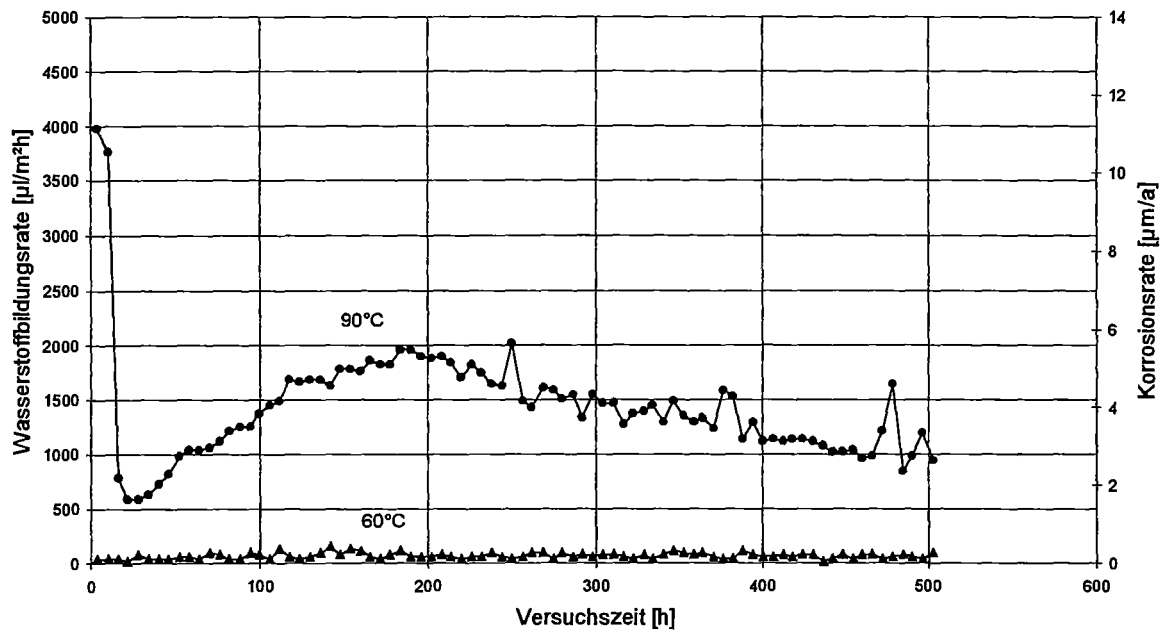


Abbildung 7: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in Salzgrus

Tabelle 6: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten in Salzgrus

Werkstoff	Versuchsdauer [h]	T [°C]	Wasserstoffbildungsrate [µl/m² h]		gaschromatographische Korrosionsrate [µm/a]		grav. Korrosionsrate [µm/a]	pH-Wert	
			Mittelwert	Endwert	Mittelwert	Endwert		Beginn	Ende
1.0038	400	23	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	0,4	n.b.	n.b.
	400	23	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	0,2	n.b.	n.b.
	500	60	< 200	182	< 0,6	0,5	2,0	n.b.	n.b.
	500	60	< 200	206	< 0,6	0,6	2,4	n.b.	n.b.
	570	90	938	740	2,6	2,1	3,7	n.b.	n.b.
	570	90	794	182	2,2	0,5	2,9	n.b.	n.b.
1.6210	400	23	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	1,1	n.b.	n.b.
	400	23	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	0,7	n.b.	n.b.
	500	60	< 200	130	< 0,6	0,4	1,8	n.b.	n.b.
	500	60	< 200	191	< 0,6	0,5	1,8	n.b.	n.b.
	570	90	1739	689	4,9	1,9	3,6	n.b.	n.b.
	570	90	1440	668	4,1	1,9	4,2	n.b.	n.b.
0.7043	400	23	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	0,4	n.b.	n.b.
	400	23	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	0,6	n.b.	n.b.
	500	60	104	220	0,6	0,6	1,5	n.b.	n.b.
	500	60	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	1,5	n.b.	n.b.
	570	90	1341	906	3,8	2,5	4,6	n.b.	n.b.
	570	90	853	513	2,4	1,4	5,1	n.b.	n.b.

Durch das begrenzte Feuchteangebot des Salzgrus wurden bei den Versuchen nur sehr geringe Wasserstoffbildungs- bzw. Korrosionsraten bestimmt. Die in dieser Serie untersuchten drei Metalle weisen dabei ein sehr ähnliches Korrosionsverhalten auf. Der zeitliche Verlauf der Korrosionsraten bei 60°C zeigt einem langsamen Anstieg auf Endwerte, die Korrosionsraten von weniger als 1 µm/a entsprechen.

Bei einer Versuchstemperatur von 90°C tritt zu Beginn der Versuche ein leichtes Maximum auf. Die erreichten Endwerte liegen bei 2 µm/a. Die gravimetrisch ermittelten Korrosionsraten sind durchweg größer als die gaschromatographischen Werte. Wahrscheinlich ist dies auf den bei diesen geringen Korrosionsraten nahezu unvermeidlich auftretenden Fehler beim Beizen der Proben zur Entfernung der Korrosionsprodukte zurückzuführen.

5.2 Wasserstoffbildung in gesättigter NaCl-Lösung

In den nachfolgenden Abbildungen 8-11 und in Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Versuche zur Wasserstoffbildung in gesättigter NaCl-Lösung dargestellt. Eingesetzt wurden alle ausgewählten Werkstoffe.

Bei Zircaloy und Edelstahl lag die gebildete Wasserstoffmenge unterhalb der Bestimmungsgrenze des Gaschromatographen.

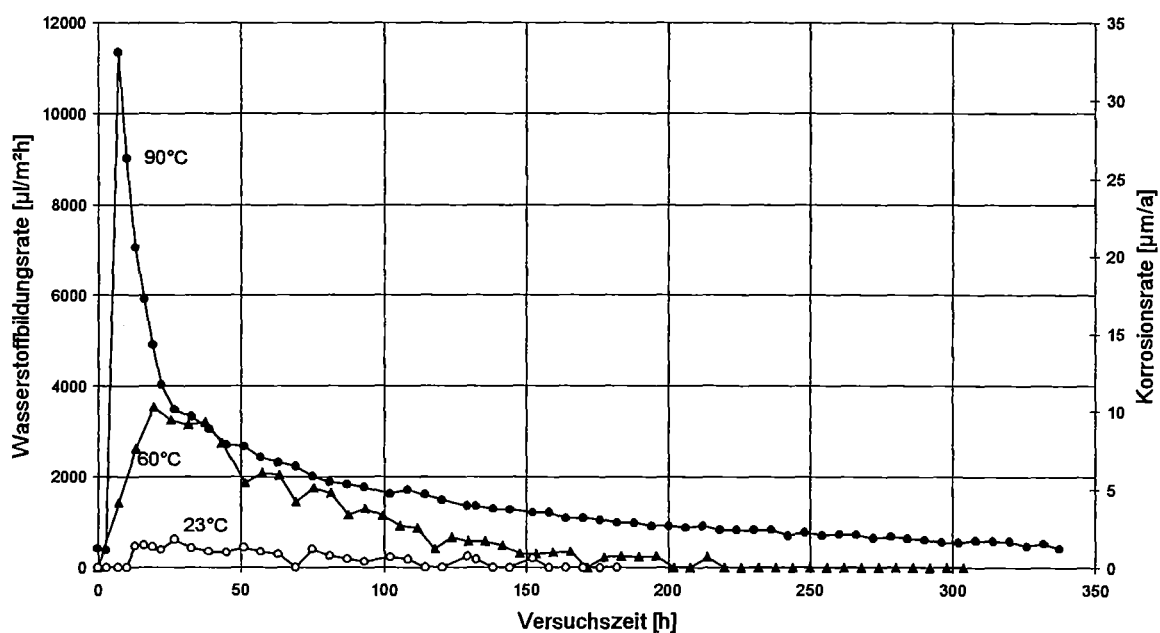


Abbildung 8: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in ges. NaCl-Lösung

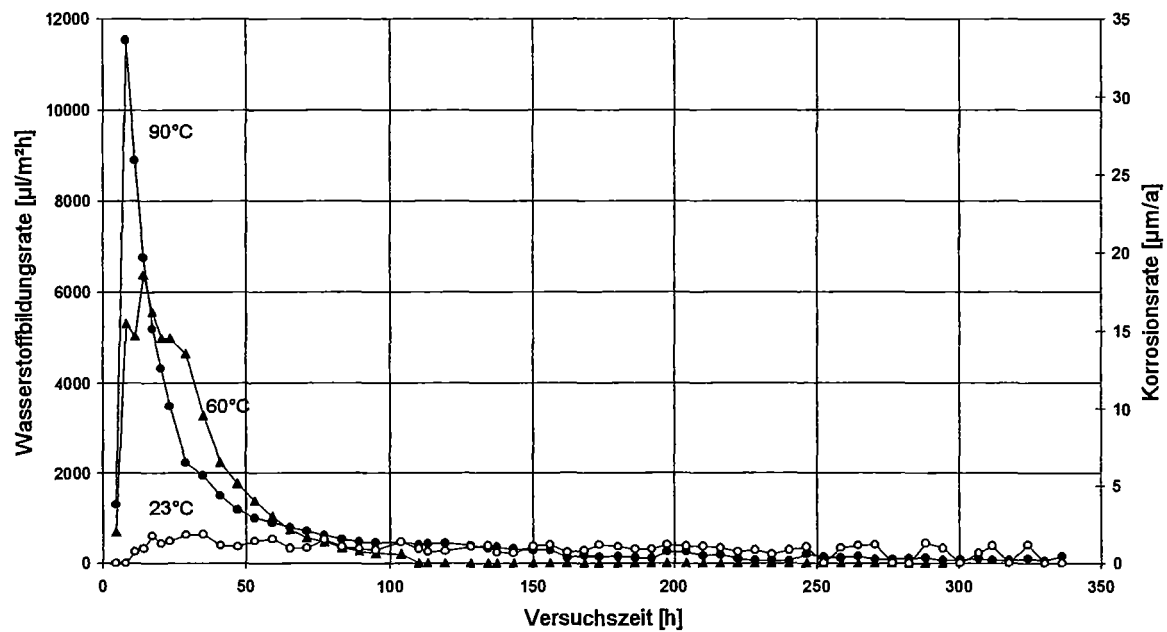


Abbildung 9: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in ges. NaCl-Lösung

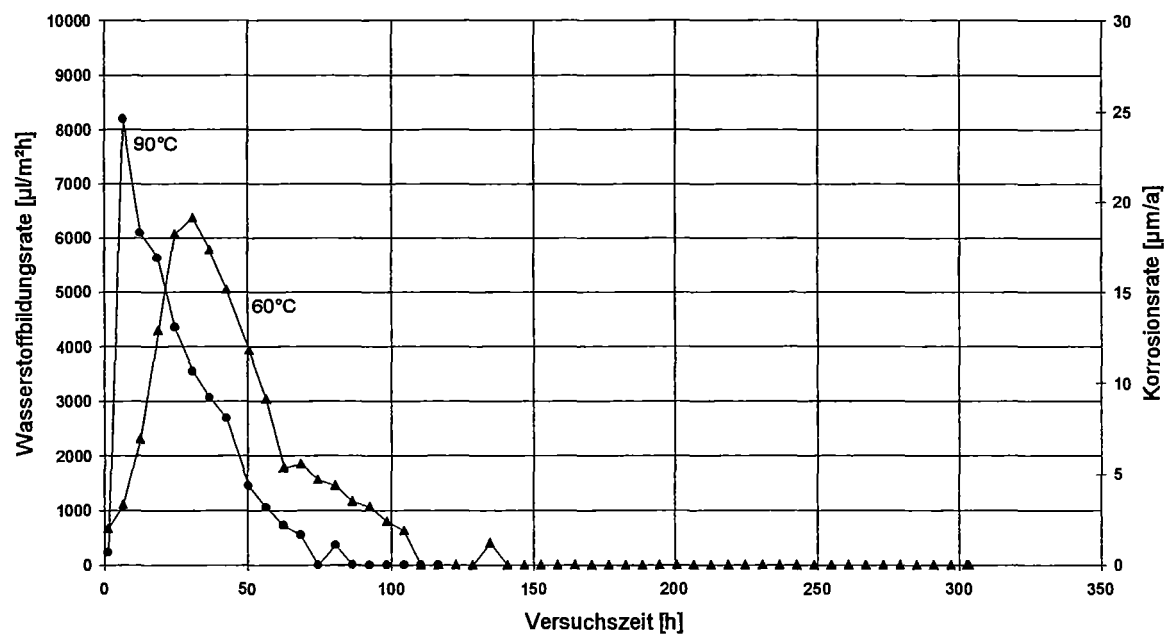


Abbildung 10: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in ges. NaCl-Lösung

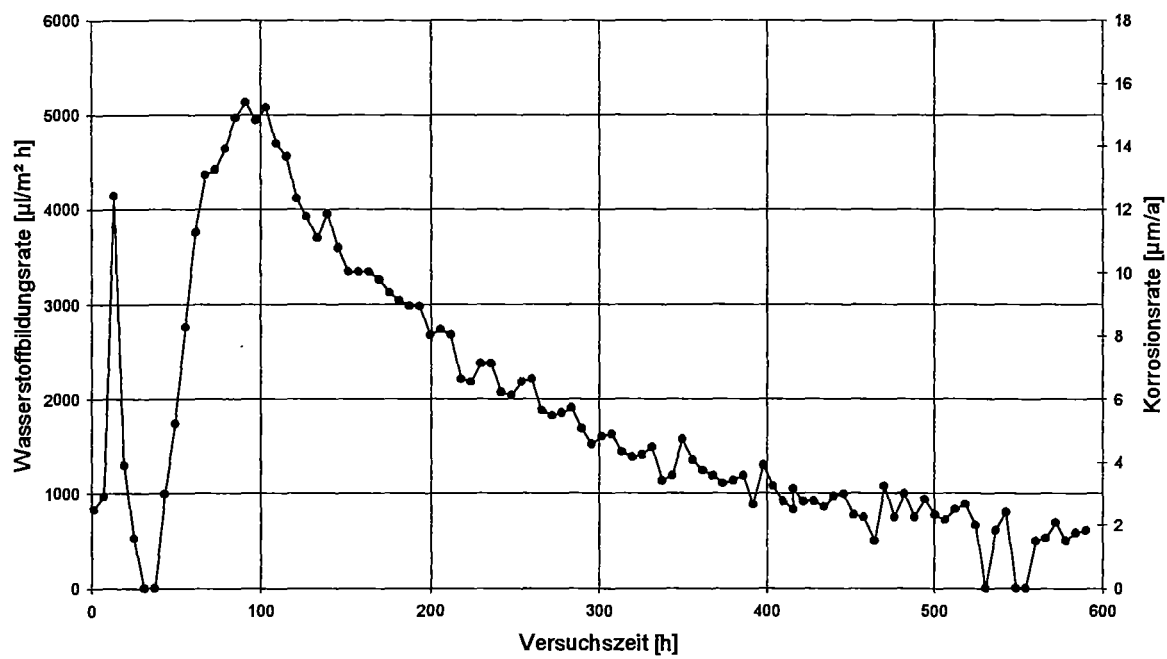


Abbildung 11: Wasserstoffbildungsrate und Korrosionsrate von Aluminium in ges. NaCl-Lösung bei 90°C

Tabelle 7: Wasserstoffbildungsrate und Korrosionsraten in gesättigter NaCl-Lösung

Werkstoff	Versuchsdauer [h]	T [°C]	Wasserstoffbildungsrate [$\mu\text{l}/\text{m}^2 \text{ h}$]		gaschromatographische Korrosionsrate [$\mu\text{m}/\text{a}$]		grav. Korrosionsrate [$\mu\text{m}/\text{a}$]	pH-Wert	
			Mittelwert	Endwert	Mittelwert	Endwert		Beginn	Ende
1.0038	350	23	202	< 200	0,6	< 0,6	0,8	n.b.	n.b.
	350	23	207	< 200	0,6	< 0,6	0,7	n.b.	n.b.
	300	60	833	< 200	2,3	< 0,6	3,4	n.b.	n.b.
	300	60	895	< 200	2,5	< 0,6	2,3	n.b.	n.b.
	330	90	1609	502	4,5	1,4	4,6	n.b.	n.b.
	330	90	1627	618	4,5	1,7	4,4	n.b.	n.b.
1.6210	350	23	347	283	1,0	0,8	1,0	n.b.	n.b.
	350	23	319	101	0,9	0,6	1,1	n.b.	n.b.
	300	60	898	< 200	2,5	< 0,6	2,6	n.b.	n.b.
	300	60	953	< 200	2,7	< 0,6	3,4	n.b.	n.b.
	330	90	746	91	2,1	0,6	1,4	n.b.	n.b.
	330	90	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	1,4	n.b.	n.b.
0.7043	350	23	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	1,0	n.b.	n.b.
	350	23	< 200	< 200	< 0,6	< 0,6	1,3	n.b.	n.b.
	300	60	987	< 200	2,7	< 0,6	3,6	n.b.	n.b.
	300	60	1041	< 200	2,9	< 0,6	3,8	n.b.	n.b.
	100	90	1507	< 200	4,1	< 0,6	6,7	n.b.	n.b.
	100	90	1384	< 200	3,8	< 0,6	6,9	n.b.	n.b.
Al	590	90	1555	530	4,6	1,6	6,1	n.b.	n.b.
	590	90	1884	594	5,5	1,8	6,7	n.b.	n.b.

Die Wasserstoffbildung in gesättigter NaCl-Lösung zeigt bei allen eingesetzten Werkstoffen einen sehr ähnlichen Verlauf.

Zu Beginn der Versuche tritt jeweils ein Maximum auf, das mit steigender Versuchstemperatur immer stärker ausgeprägt ist. Dabei werden kurzfristig Korrosionsraten bis zu 30-35 $\mu\text{m}/\text{a}$ erreicht. Der Höhepunkt des Maximums verschiebt sich außerdem mit steigender Temperatur zu immer früheren Versuchszeitpunkten.

Danach erfolgt ein sehr schneller Abfall der Wasserstoffbildung auf Werte, die Korrosionsraten von < 2 $\mu\text{m}/\text{a}$ entsprechen.

Hervorgerufen wird dieses Verhalten durch die zu Versuchsbeginn vorhandene blank geschliffene Oberfläche der Metalle, die die größte Reaktivität aufweist. Danach wird die Oberfläche sukzessive mit Korrosionsprodukten belegt, wodurch die Reaktivität durch Behinderung von Transportvorgängen beträchtlich herabgesetzt wird.

Die Wasserstoffbildung von Aluminium wurde nur bei 90°C untersucht. Hier tritt das Maximum der Wasserstoffbildung erst bei ca. 100 h Versuchszeit auf. Hervorgerufen wird dies wahrscheinlich durch die bei diesem Werkstoff zu Versuchsbeginn vorhandene an Luft gebildete Passivschicht, die sich zunächst erst auflöst und dann in Lösung erneuert bzw. umgebildet wird.

Wie aus Tabelle 7 zu ersehen ist, wurde zwischen den gaschromatographischen Mittelwerten und den gravimetrisch ermittelten Korrosionsraten eine gute Übereinstimmung festgestellt.

5.3 Wasserstoffbildung in Q-Lauge

In den nachfolgenden Abbildungen 12-17 und in Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Wasserstoffbildung in Q-Lauge bei Temperaturen von 23-90°C dargestellt. Auch hier wurde für die Werkstoffe Zircaloy und Edelstahl keine Wasserstoffentwicklung festgestellt.

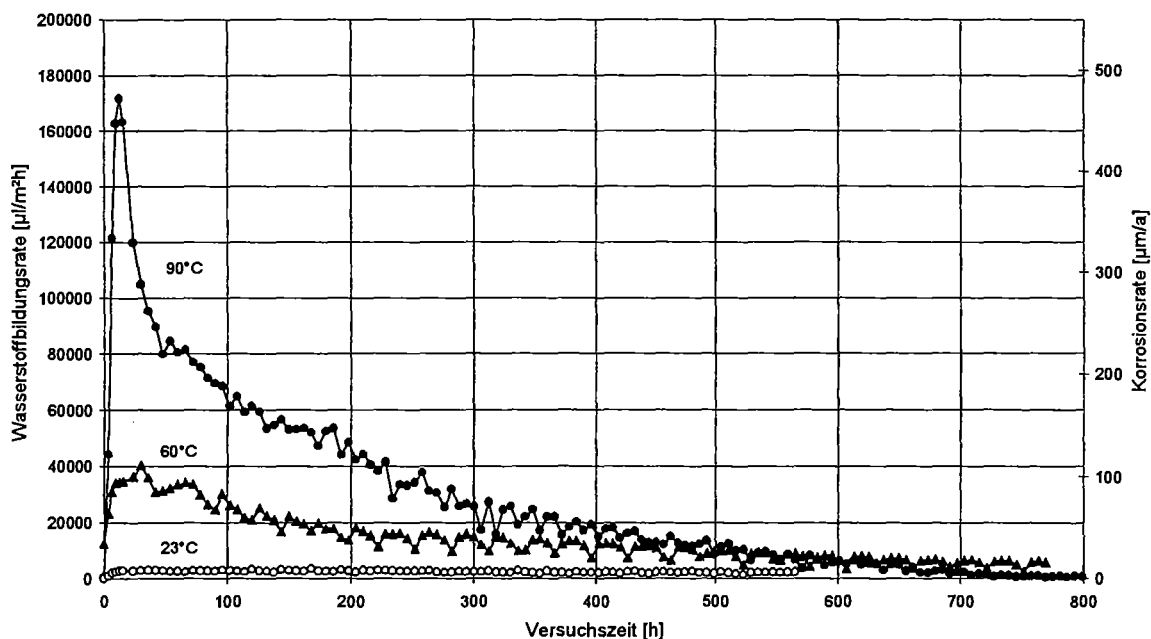


Abbildung 12: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in Q-Lauge

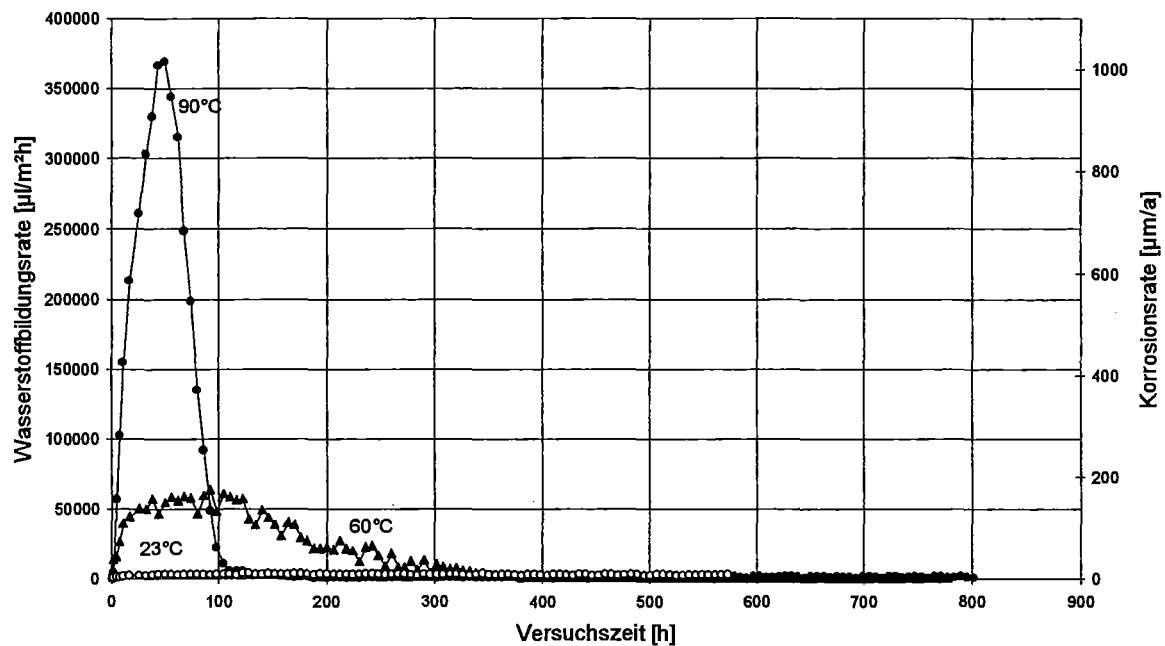


Abbildung 13: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge

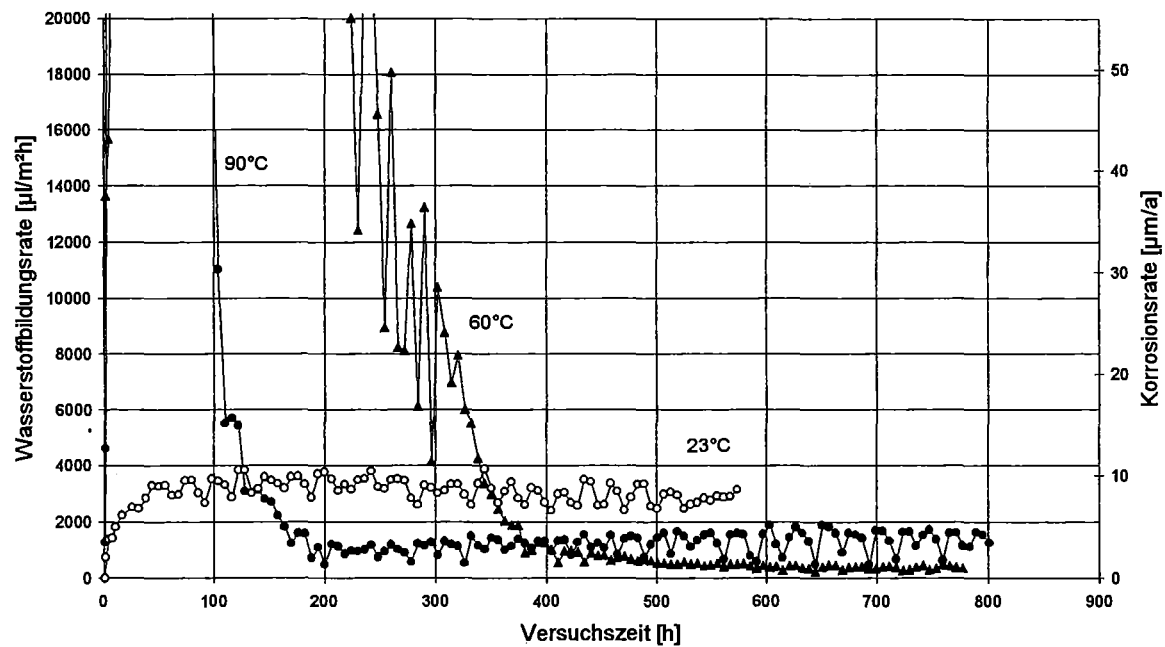


Abbildung 14: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 (Vergrößerung von Abb. 13)

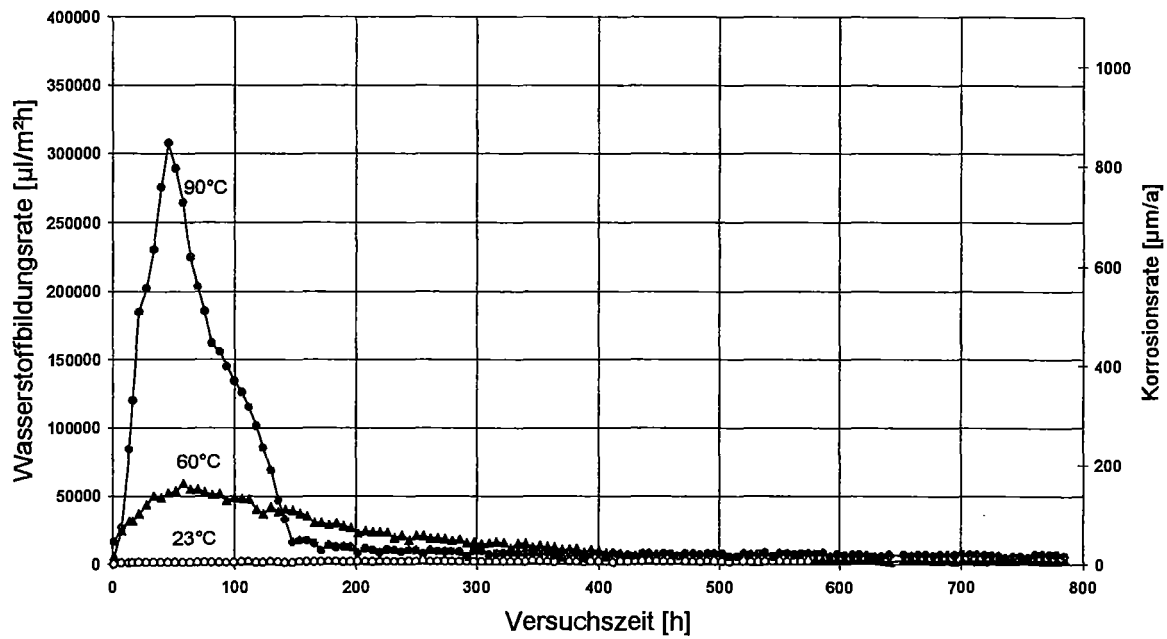


Abbildung 15: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in Q-Lauge

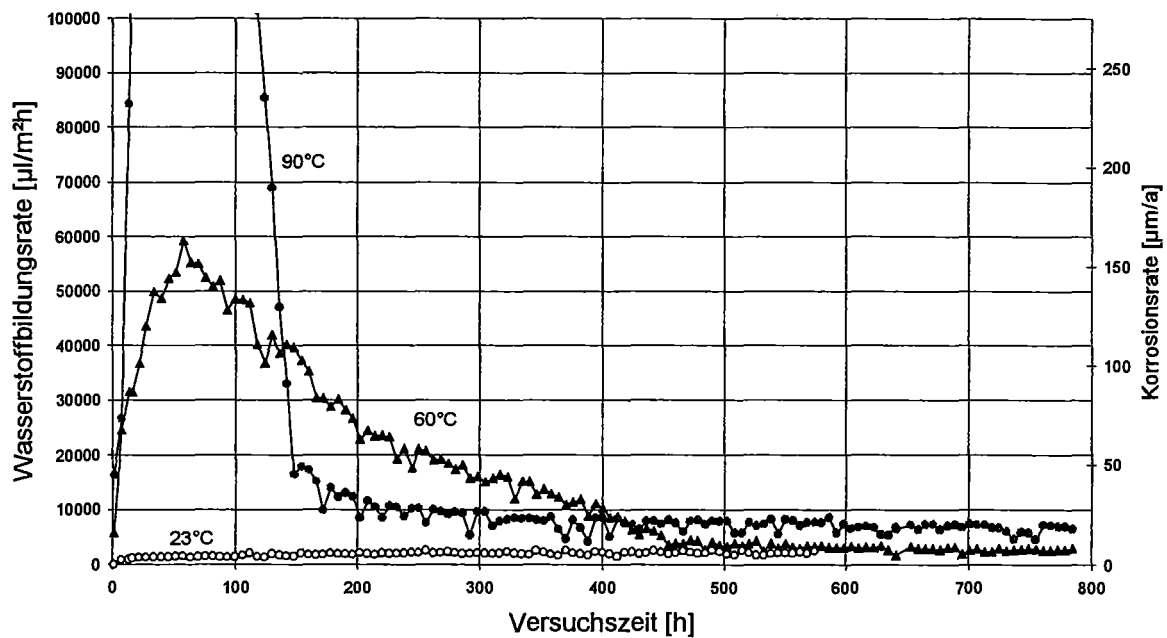


Abbildung 16: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 (Vergrößerung von Abb. 15)

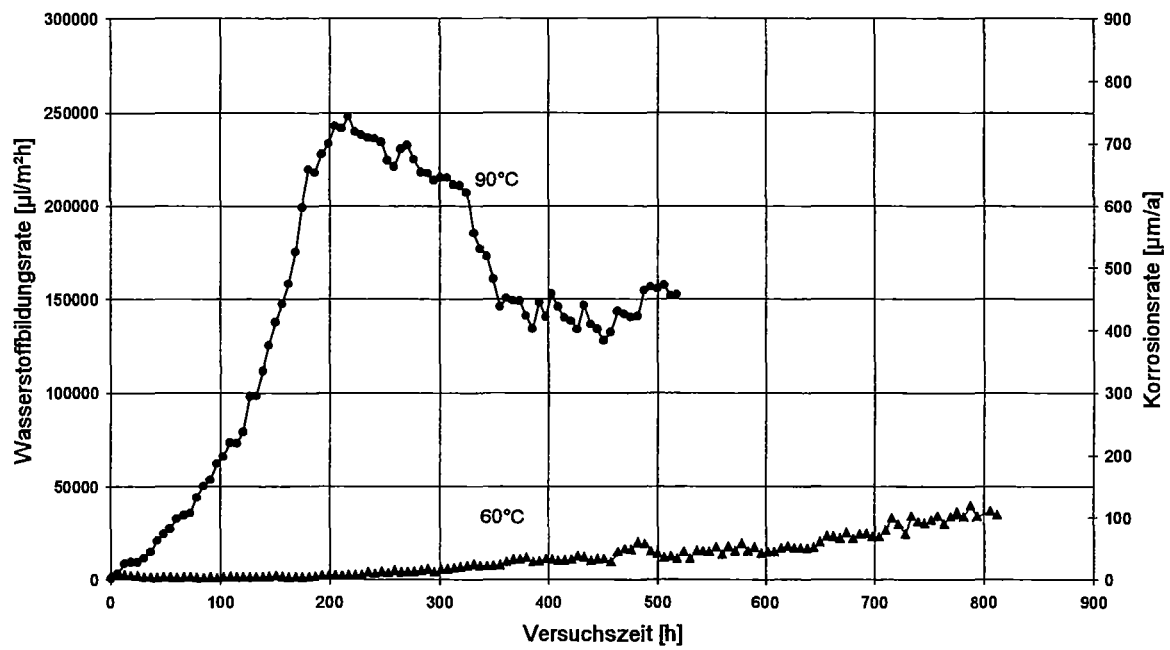


Abbildung 17: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in Q-Lauge

Tabelle 8: Wasserstoffbildungsrate und Korrosionsraten in Q-Lauge

Werkstoff	Versuchsdauer [h]	T [°C]	Wasserstoffbildungsrate [µl/m² h]		gaschromatographische Korrosionsrate [µm/a]		grav. Korrosionsrate [µm/a]	pH-Wert	
			Mittelwert	Endwert	Mittelwert	Endwert		Beginn	Ende
1.0038	570	23	2396	2192	6,7	6,2	7,7	n.b.	n.b.
	570	23	2434	2149	6,8	6,0	7,7	n.b.	n.b.
	780	60	13977	5023	38,9	14,1	39,0	n.b.	n.b.
	780	60	13930	6634	38,8	18,6	45,1	n.b.	n.b.
	800	90	28197	725	80,2	2,0	n.b.	n.b.	n.b.
	800	90	29476	1831	82,5	5,1	n.b.	n.b.	n.b.
1.6210	570	23	3046	2953	8,5	8,3	9,3	n.b.	n.b.
	570	23	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	8,8	n.b.	n.b.
	780	60	14324	409	40,0	1,2	46,2	n.b.	n.b.
	780	60	13434	283	37,6	0,8	36,3	n.b.	n.b.
	800	90	27938	1383	78,2	3,9	n.b.	n.b.	n.b.
	800	90	26838	1215	75,1	3,4	n.b.	n.b.	n.b.
0.7043	570	23	2061	1884	5,7	5,3	7,3	n.b.	n.b.
	570	23	1921	2222	5,3	6,2	6,4	n.b.	n.b.
	780	60	16389	2728	45,9	7,7	47,7	n.b.	n.b.
	780	60	14185	2766	39,5	7,8	36,4	n.b.	n.b.
	800	90	32904	5764	92,1	16,1	n.b.	n.b.	n.b.
	800	90	31799	7378	89,0	20,7	n.b.	n.b.	n.b.
Al	810	60	12441	36417	36,7	108,0	45,9	4,3	2,6
	810	60	11269	29172	33,5	86,8	41,6	4,3	3,0
	520	90	123426	151212	366,9	450,0	358,0	4,2	1,7
	520	90	142671	154140	429,1	458,7	308,2	4,2	1,7

n.b. = nicht bestimmt

Der zeitliche Verlauf der Wasserstoffbildung in Q-Lauge ähnelt prinzipiell demjenigen in ges. NaCl-Lösung. Jedoch sind die Maxima weitaus stärker ausgeprägt, und auch die erreichten Endwerte liegen über den in NaCl-Lösung gefundenen Werten.

Die maximalen Korrosionsraten der Eisenwerkstoffe erreichen dabei kurzfristig Werte von 500-1000 µm/a. Jedoch klingen die erreichten Maxima mit steigender Temperatur in immer kürzeren Zeiträumen auf die jeweiligen Endwerte ab.

Wie aus Abbildung 12 und Tabelle 8 zu erkennen ist, liegen die erreichten Endwerte der Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 bei 90°C mit 2-5 $\mu\text{m/a}$ am niedrigsten. Bei Raumtemperatur werden Werte von 6 $\mu\text{m/a}$ und bei 60°C noch höhere Endwerte von 14-19 $\mu\text{m/a}$ erreicht.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei Werkstoff 1.6210 zu beobachten. Wie aus Abbildung 14 zu erkennen ist, wird der niedrigste Endwert von ca. 1 $\mu\text{m/a}$ bei einer Temperatur von 60°C erreicht. Bei 23°C werden mit Werten von ca. 8 $\mu\text{m/a}$ die höchsten Endwerte erreicht, während die Werte bei 90°C mit 3-4 $\mu\text{m/a}$ eine Mittelstellung einnehmen.

Einzig bei Werkstoff 0.7043 wurden mit steigender Temperatur auch steigende Endwerte gemessen. Bei Raumtemperatur wurden Werte von 5-6 $\mu\text{m/a}$, bei 60°C ca. 8 $\mu\text{m/a}$ und bei 90°C zwischen 16 und 21 $\mu\text{m/a}$ erreicht

Generell läßt sich sagen, daß mit Ausnahme des anfänglich auftretenden Maximums langfristig keine große Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbildung bzw. der Korrosion festzustellen ist, da durch Ausbildung einer mit steigender Temperatur schneller entstehenden Deckschicht die Korrosionsreaktionen der Metalle stark vermindert werden. Dies kann dann sogar dazu führen (Abbildung 14), daß langfristig bei Raumtemperatur schneller Wasserstoff gebildet wird, als bei höheren Temperaturen.

Betrachtet man dagegen nur die gaschromatographisch oder gravimetrisch ermittelten Mittelwerte, werden mit steigender Temperatur auch steigende Korrosionsraten festgestellt. Wie der zeitliche Verlauf der Korrosionsreaktionen zeigt, wird dies jedoch allein durch die mit steigender Temperatur verstärkt ausgebildeten Maxima zu Versuchsbeginn hervorgerufen.

Bei der Korrosion von Aluminium (Abbildung 15) zeigt sich, daß hier innerhalb des Versuchszeitraums noch kein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Bei 60°C wurden selbst nach 800 h noch steigende Korrosionsraten gefunden. Bei 90°C wurden, nach einem Maximum der Korrosion zwischen 200-300 Stunden Versuchszeit, Endwerte von ca. 450 $\mu\text{m/a}$ gemessen.

Hervorgerufen wird dies durch die starke pH-Wert-Absenkung der Q-Lauge von anfänglichen Werten >4 auf Endwerte von 1,7-3. Bei pH-Werten kleiner 4 steigt jedoch die Löslichkeit der passivierenden Deckschicht von Aluminium stark an, was dann zwangsläufig zu verstärkt auftretender Korrosion führt (siehe Kap. 2.2.1).

5.4 Wasserstoffbildung in MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge

In den nachfolgenden Abbildungen 18-21 und in Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Wasserstoffbildung in MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge dargestellt. Da ähnliche Ergebnisse wie bei der Korrosion in Q-Lauge erwartet wurden, wurden für eine beschleunigte Durchführung des Versuchsprogramms keine Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Für Zircaloy und Edelstahl konnte gaschromatographisch keine Wasserstoffbildung nachgewiesen werden.

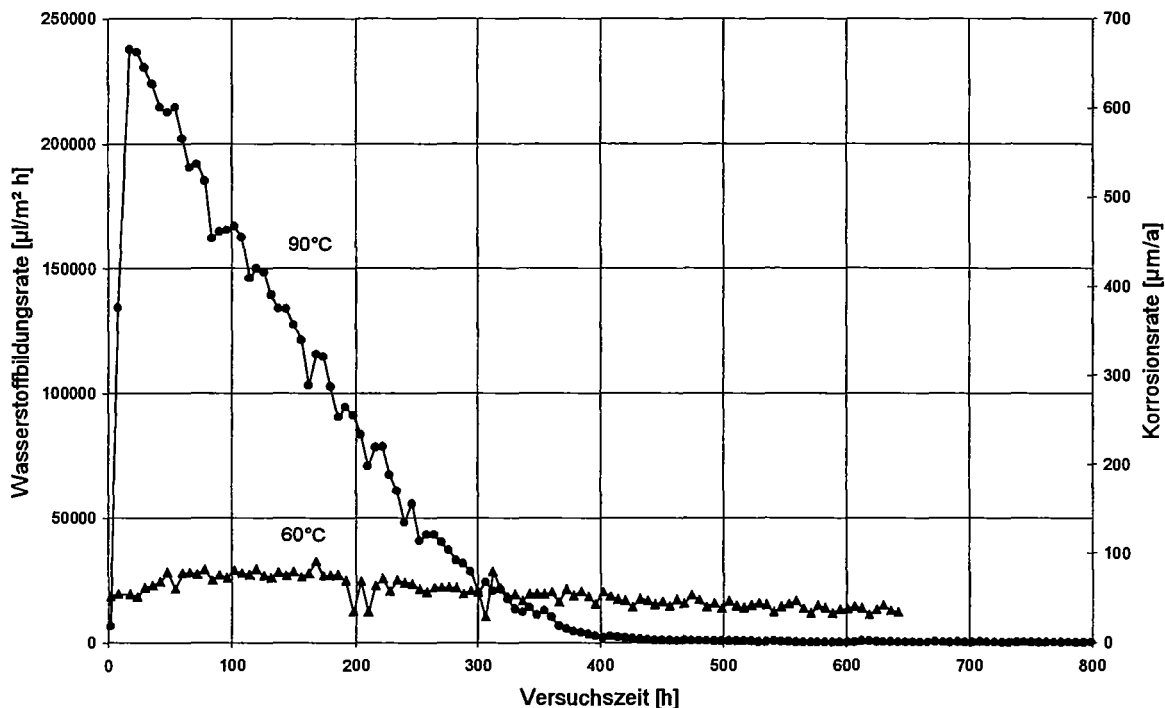


Abbildung 18: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge

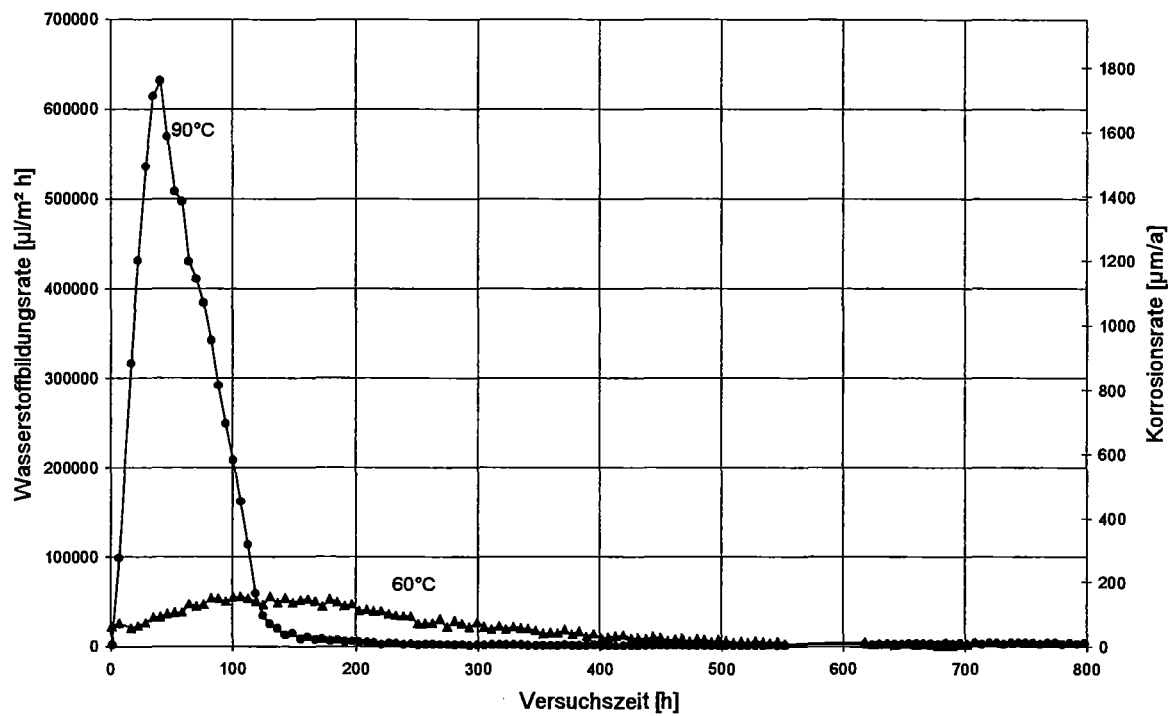


Abbildung 19: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge

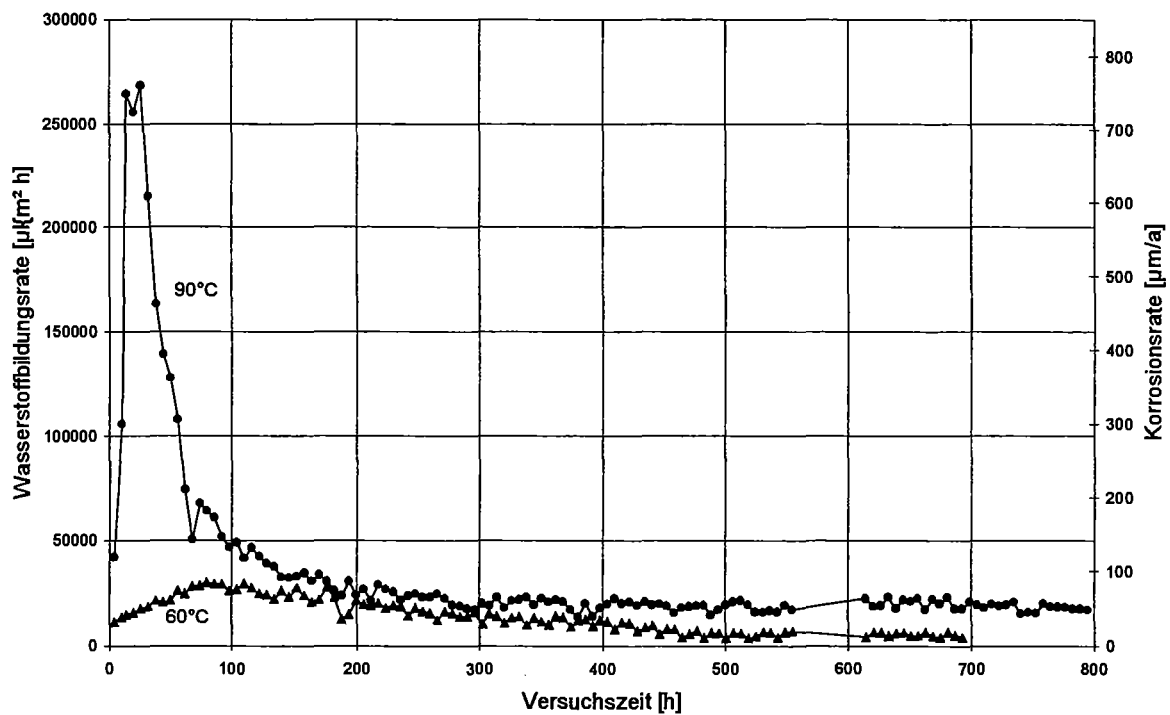


Abbildung 20: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge

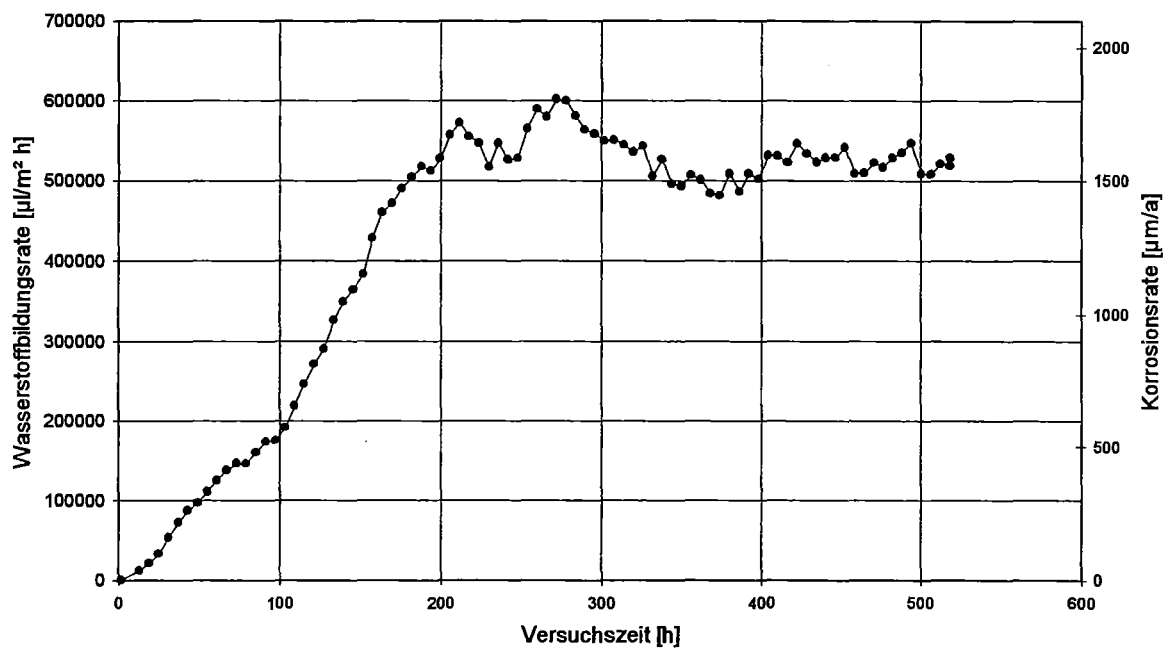


Abbildung 21: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge bei 90°C

Tabelle 9: Wasserstoffbildungsraten und Korrosionsraten in MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge

Werkstoff	Versuchs- dauer [h]	T [°C]	Wasserstoffbildungsrate [$\mu\text{l}/\text{m}^2 \text{ h}$]		gaschromatographische Korrosionsrate [$\mu\text{m}/\text{a}$]		grav. Korrosions- rate [$\mu\text{m}/\text{a}$]	pH-Wert	
			Mittelwert	Endwert	Mittelwert	Endwert		Beginn	Ende
1.0038	630	60	19680	13105	56,5	36,7	93,9	3,9	5,0
	630	60	18769	11763	52,5	33,0	92,0	3,9	4,9
	800	90	47531	< 200	133,1	< 0,6	187,0	3,4	5,3
	800	90	43034	< 200	120,0	< 0,6	211,6	3,4	5,1
1.6210	630	60	22912	852	65,5	3,7	96,8	3,9	4,9
	630	60	23664	1250	66,9	3,5	91,5	3,9	4,8
	800	90	55726	3048	155,8	8,6	198,5	3,4	5,2
0.7043	630	60	13859	4743	38,8	13,3	58,7	3,9	4,8
	630	60	15957	5478	45,1	15,4	65,4	3,9	5,0
	800	90	34442	17608	95,9	49,3	211,8	3,4	5,1
Al	520	90	421779	519194	1247,4	1545,2	1038,1	3,5	1,3

Der Verlauf der Kurven der Wasserstoffbildung in MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge ähnelt den Verläufen bei den vorhergehenden Experimenten. Die Maximalwerte der Korrosionsraten liegen mit Werten von 700-1800 $\mu\text{m/a}$ noch über den Werten, die in Q-Lauge gefunden wurden.

Bei Werkstoff 1.0038 (Abbildung 18) fällt bei 90°C der im Vergleich zu den anderen Werkstoffen sehr langsame, fast lineare Abfall der Wasserstoffbildung während der ersten 400 Stunden Versuchszeit auf. Gegen Versuchsende wurden dann Korrosionsraten unterhalb der Bestimmungsgrenze ($< 0,6 \mu\text{m/a}$) des Gaschromatographen gefunden. Bei einer Temperatur von 60°C wurden dagegen mit 33-37 $\mu\text{m/a}$ recht hohe Endwerte gemessen.

Die Wasserstoffbildung von Werkstoff 1.6210 bei 90°C (Abbildung 19) klingt dagegen nach dem Maximum schon innerhalb von ca. 150 h auf einen Endwert von ca. 9 $\mu\text{m/a}$ ab. Bei 60°C wurden Endwerte von nur 4 $\mu\text{m/a}$ erreicht.

Bei Werkstoff 0.7043 (Abbildung 20) wurden bei 60°C Endwerte von 13-15 $\mu\text{m/a}$ gefunden, während bei 90°C nach einem sehr schnellen Abklingen der Wasserstoffbildung eine Endkorrosionsrate von 49 $\mu\text{m/a}$ bestimmt wurde.

Der Verlauf der Korrosionsreaktion von Aluminium bei 90°C ist während der ersten 200 Stunden Versuchszeit von einem langsamen, nahezu linearen Anstieg der Korrosionsraten geprägt, danach stellt sich ein Endwert von mehr als 1500 $\mu\text{m/a}$ ein. Hauptursache dürfte die starke pH-Wert-Erniedrigung im Laufe des Versuches von anfänglich 3,5 auf einen Endwert von 1,3 sein.

Bei den Eisenwerkstoffen war dagegen bei allen Versuchen ein leichter Anstieg des pH-Wertes festzustellen. Wodurch dieser Anstieg hervorgerufen wurde ist unklar.

Die gravimetrisch bestimmten Korrosionsraten zeigen bei dieser Versuchsreihe, mit Ausnahme von Aluminium, keine gute Übereinstimmung mit den gaschromatographisch Mittelwerten. Die gravimetrischen Werte sind durchweg größer als die gaschromatographischen. Möglicherweise wurden die Proben zu lange in die Abbeizlösung getaucht, da bedingt durch eine fortbestehende schwarz-graue Verfärbung der Metallstücke, mit dem Auge nicht erkennbar war, wann die Korrosionsprodukte vollständig entfernt waren.

5.5 Wasserstoffbildung bei 150°C

Da in einem zukünftigen Endlager in der Umgebung wärmeentwickelnder Abfälle auch Temperaturen von 150°C auftreten können, wurde für diese Bedingungen ein orientierender Einzelversuch durchgeführt.

Da bei der gaschromatographischen Meßmethode drucklos gearbeitet wurde, mußte das Korrosionsmedium Q-Lauge mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nachgesättigt werden. Um bei 150°C unterhalb des Siedepunktes der Lauge zu bleiben, mußte dazu 1 l Q-Lauge mit 3,66 kg $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ versetzt werden.

In den nachfolgenden Abbildungen 22-26 und in Tabelle 10 sind die Ergebnisse dargestellt.

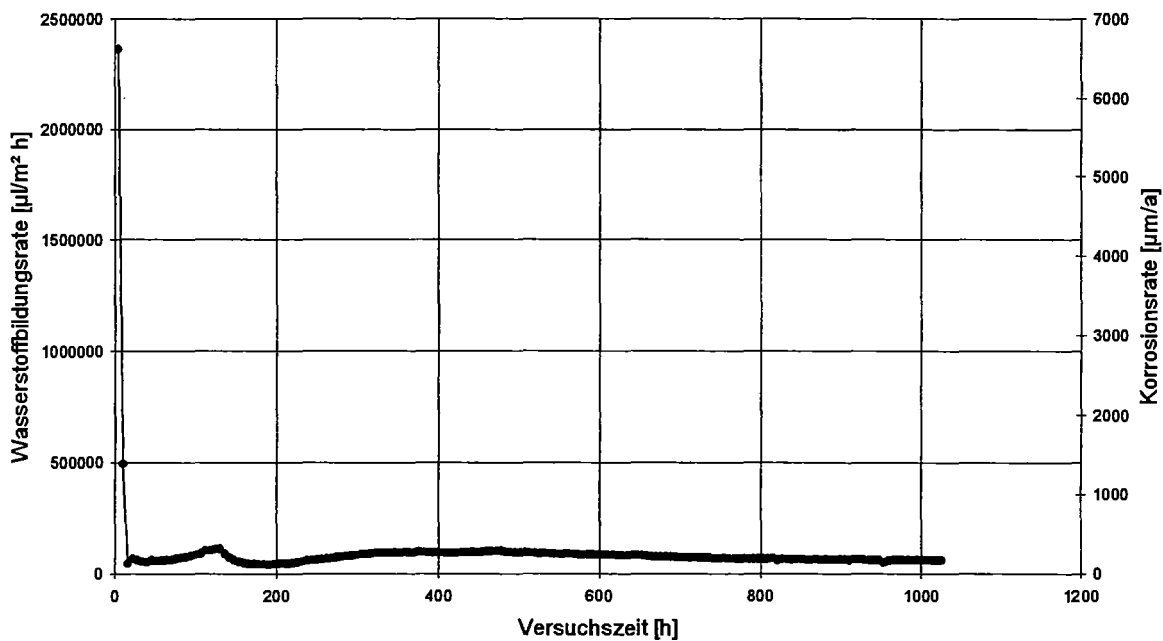


Abbildung 22: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 bei 150°C

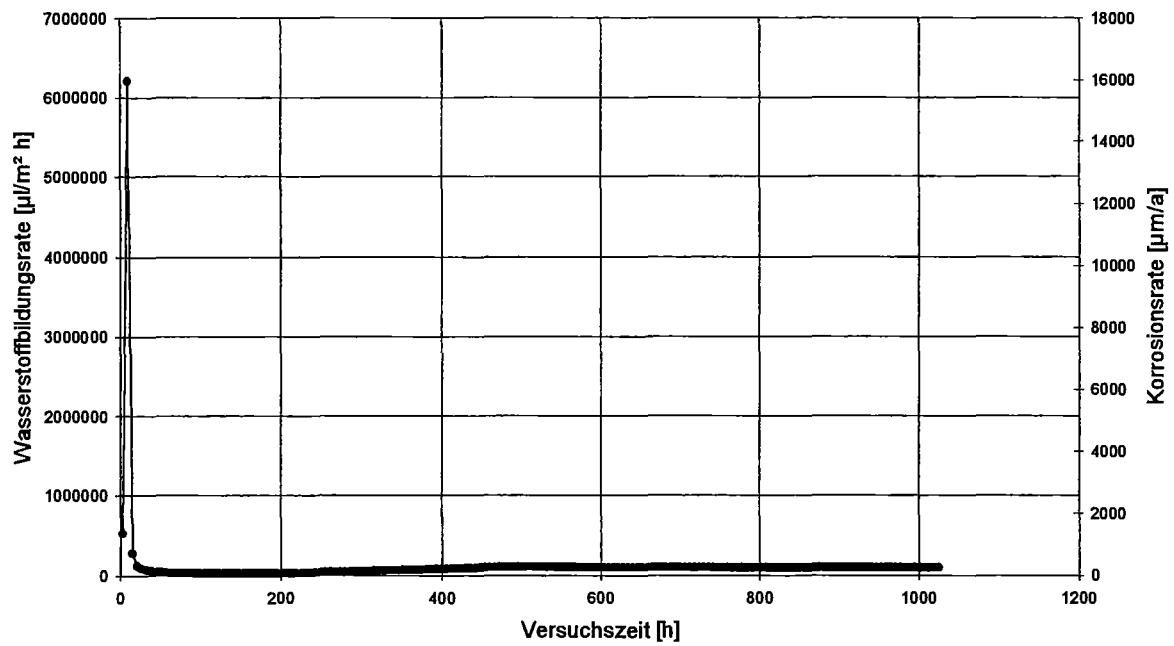


Abbildung 23: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 bei 150°C

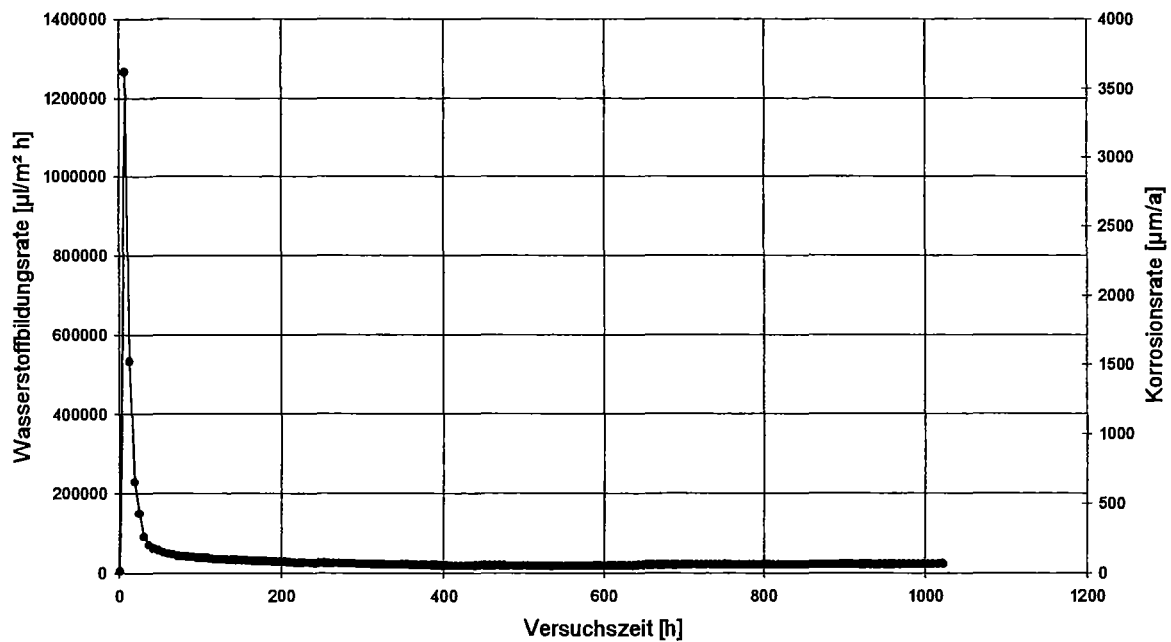


Abbildung 24: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 bei 150°C

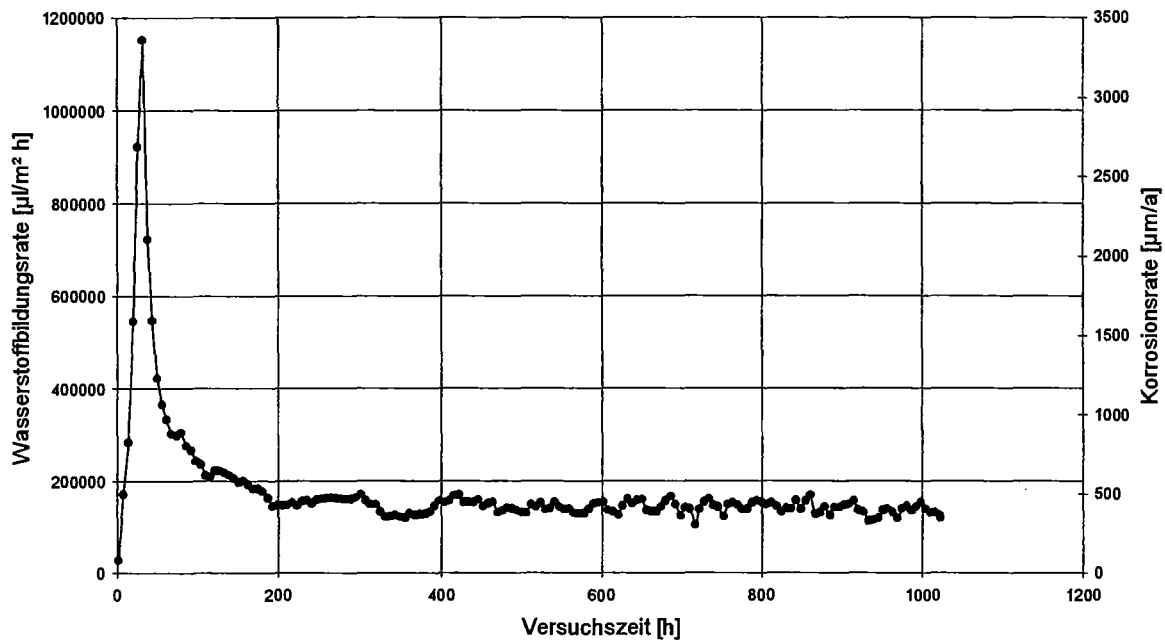


Abbildung 25: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium bei 150°C

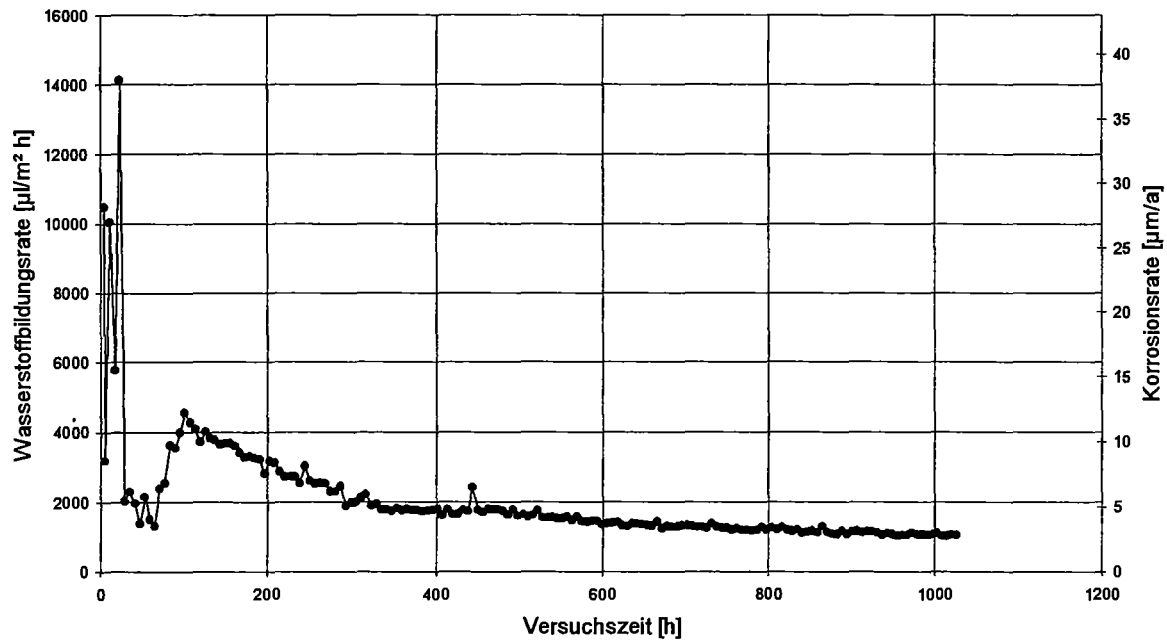


Abbildung 26: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.4833 bei 150°C

Tabelle 10: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten bei 150°C

Werkstoff	Versuchsdauer [h]	T [°C]	Wasserstoffbildungsrate [µl/m ² h]		gaschromatographische Korrosionsrate [µm/a]		grav. Korrosionsrate [µm/a]	pH-Wert	
			Mittelwert	Endwert	Mittelwert	Endwert		Beginn	Ende
1.0038	1025	150	85121	59424	273,9	166,4	357,4	n.b.	n.b.
1.6210	1025	150	114577	94183	319,9	263,7	422,1	n.b.	n.b.
0.7043	1025	150	34893	21974	97,3	61,5	107,7	n.b.	n.b.
Al	1025	150	176245	125773	523,3	374,3	300,6	n.b.	n.b.
1.4833	1025	150	2012	1036	5,6	2,9	3,7	n.b.	n.b.

Bei dieser Versuchsreihe wurden auf Grund der hohen Temperatur die höchsten Wasserstoffbildungs- bzw. Korrosionsraten gefunden. Bei den niedrig legierten Eisenwerkstoffen ist der Verlauf der Wasserstoffbildung von einem sehr hohen, aber nur sehr kurz auftretenden Maximum gekennzeichnet. Es wurden maximale Korrosionsraten von 3500-16000 µm/a erreicht. Danach erfolgte innerhalb von 50 Stunden ein Abfall auf deutlich niedrigere Endwerte.

Bei den Werkstoffen 1.0038 und 1.6210 wurden Endwerte von 166 bzw 264 µm/a erreicht. Einen deutlich niedrigeren Endwert wies der Sphäroguß 0.7043 mit 61,5 µm/a auf.

Auch bei der Korrosion von Aluminium tritt unter diesen Reaktionsbedingungen zu Beginn ein Maximum auf, während unter den vorher untersuchten Versuchsbedingungen zunächst ein langsamer Anstieg auf die jeweiligen Endwerte erfolgte. Erstaunlicherweise liegen die Endwerte bei 150°C mit 374 µm/a unter den Endwerten in Q-Lauge bei 90°C mit über 1500 µm/a.

Die hohen Reaktionstemperaturen von 150°C führten in dieser Versuchsreihe auch dazu, daß bei der Korrosion des eingesetzten Edelstahl 1.4833 erstmals eine meßbare Wasserstoffentwicklung feststellbar war. Nach einem kurzzeitigen Maximalwert von ca. 37 µm/a wurde zu Versuchsende eine Korrosionsrate von weniger als 3 µm/a registriert.

5.6 Wasserstoffbildung in Gegenwart von Sulfid- und Carbonationen

In einem salinen Endlager können in Spuren unter anderem die Gase CO_2 und H_2S auftreten. Diese können, neben dem bisher ausschließlich betrachteten Wasser, ebenfalls als direkter Reaktionspartner mit dem Eisen nach folgenden Gleichungen reagieren und zur Gasbildung beitragen.



und



Da die dabei gebildeten Korrosionsprodukte in der Lage sind schützende Deckschichten zu bilden, ist trotz der nur geringen Löslichkeit von CO_2 und H_2S in Salzlösungen eine Beeinflussung des Verlaufs der Korrosionsreaktion möglich /42/.

Da sowohl die Gase, als auch die entsprechenden Alkalisalze in wässrigen Lösungen Hydrolysereaktionen unterliegen, bestand zur Durchführung der Versuche die Möglichkeit, die entsprechenden Gase dem Trägergas, das zur Aufnahme des gebildeten Wasserstoffs diente, beizumischen, oder in Form der entsprechenden Alkalisalze in den Salzlösungen vorzulegen.

Wegen der einfacheren Durchführbarkeit wurde die zweite Möglichkeit gewählt. Durch Zugabe von Na_2S und Na_2CO_3 wurde Q-Lauge mit 100 ppm Sulfid- bzw. Carbonationen versetzt. Die Reaktionstemperatur betrug bei allen Versuchen 60°C .

In den nachfolgenden Abbildungen 27-34 und in den Tabellen 11 und 12 sind die Ergebnisse dargestellt.

Bei den in den Abbildungen 27-30 dargestellten Versuchen (Sulfidzusatz) traten während der Durchführung mehrfach Probleme mit dem Gaschromatographen und der Auswertesoftware auf. Die Versuche konnten jedoch weitergeführt werden. Die Versuchszeiten, für die keine Meßwerte aufgenommen werden konnten (330-470 h, 510-860 h und 970-1120 h), sind an den geraden Linien in den Diagrammen zu erkennen.

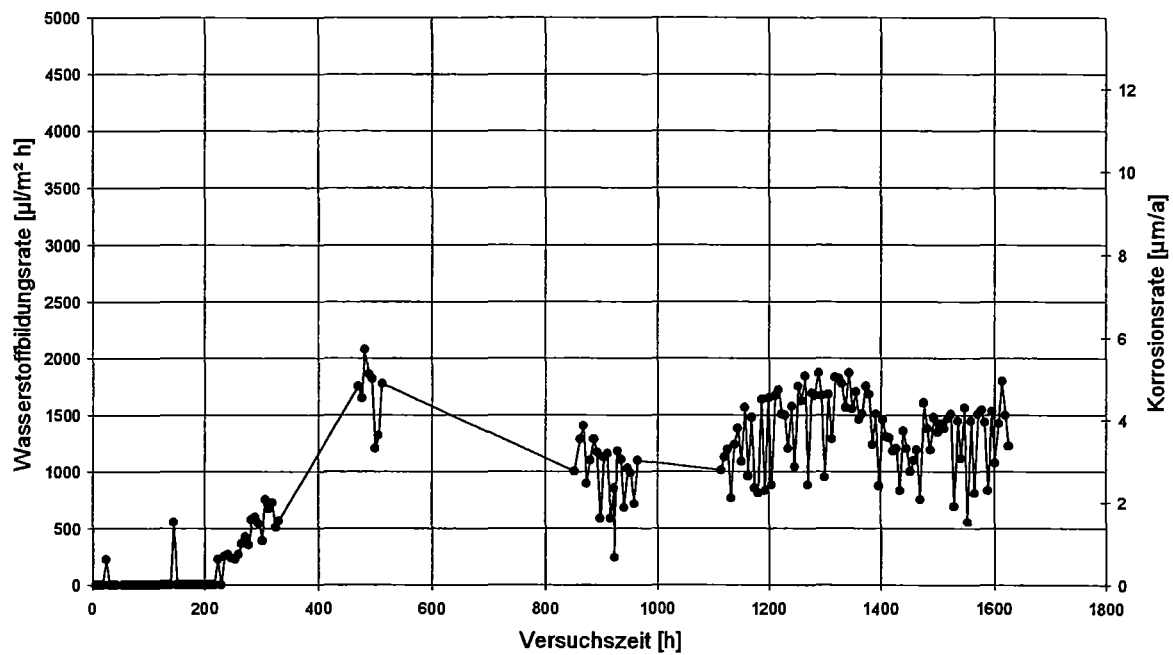


Abbildung 27: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfid (60°C)

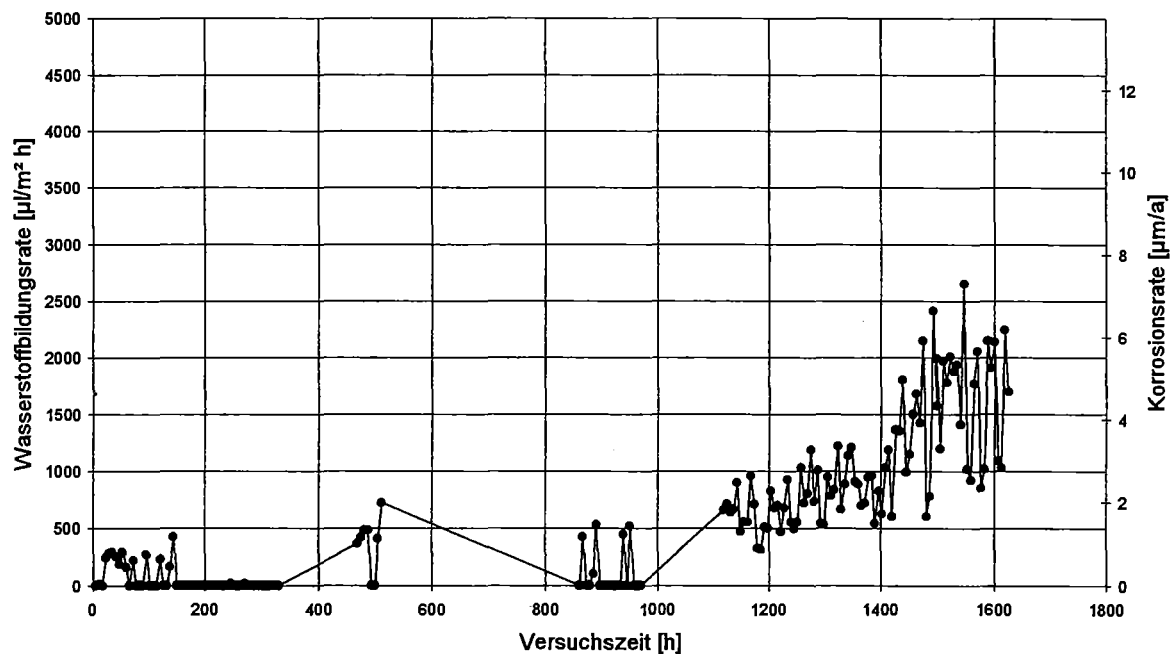


Abbildung 28: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfid (60°C)

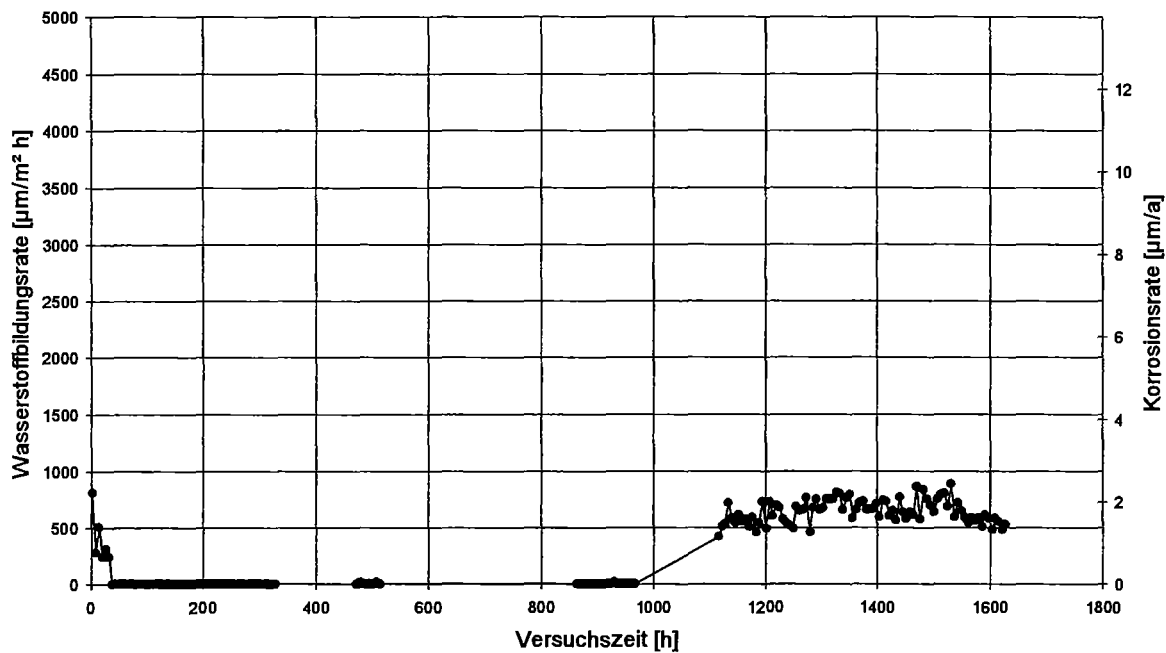


Abbildung 29: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfid (60°C)

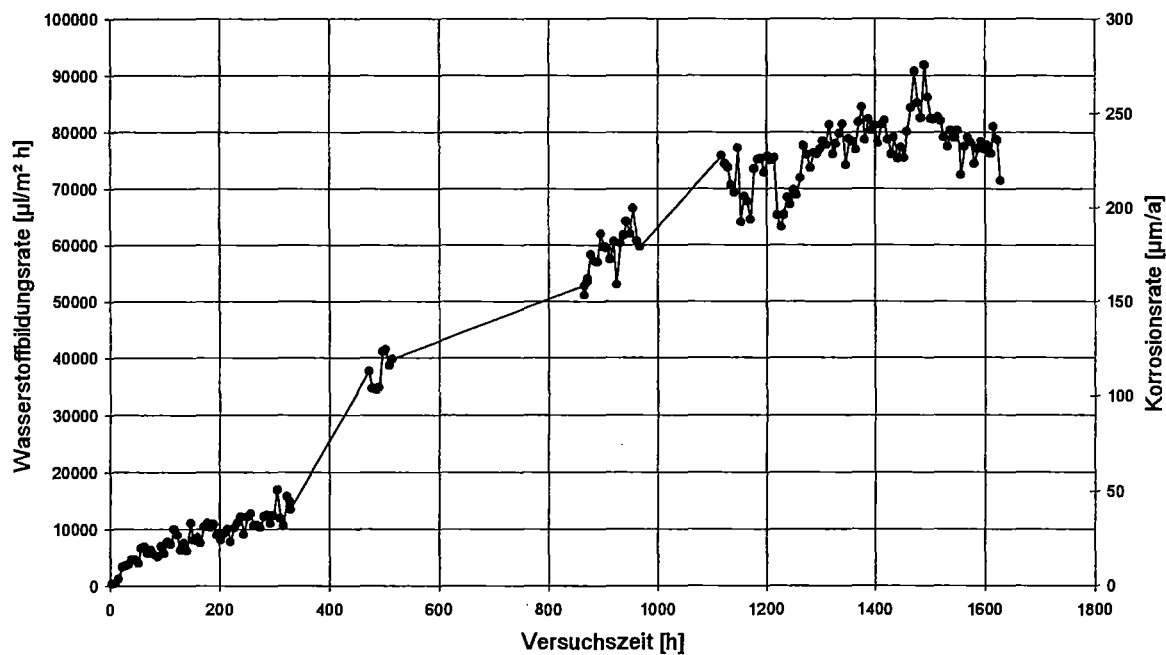


Abbildung 30: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfid (60°C)

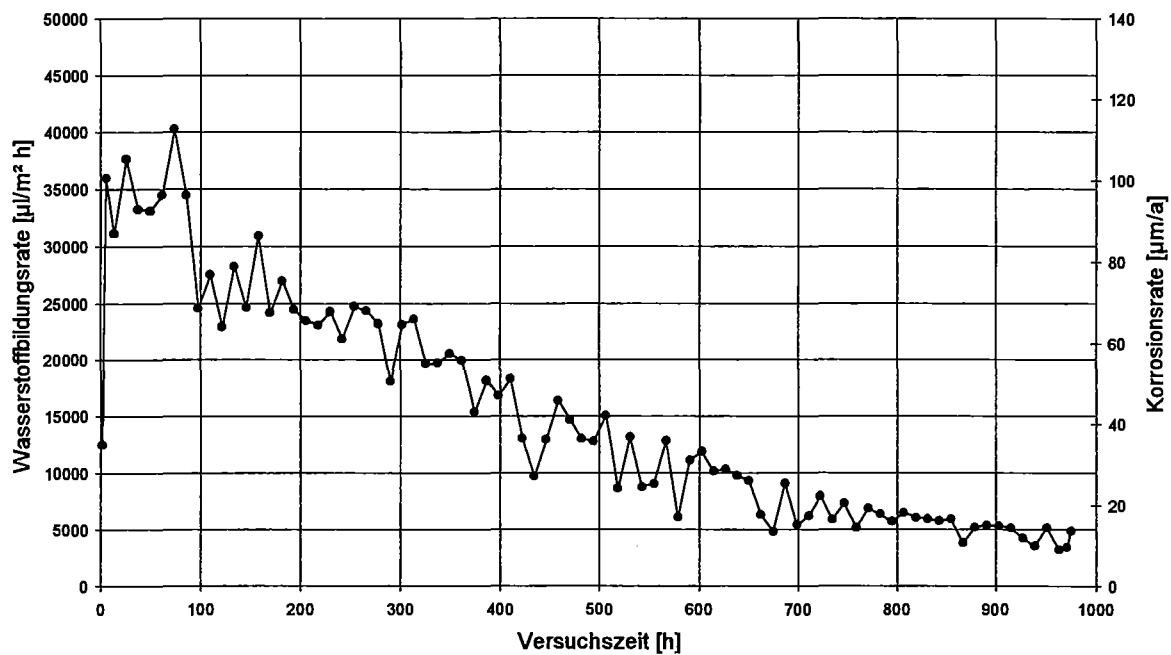


Abbildung 31: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonat (60°C)

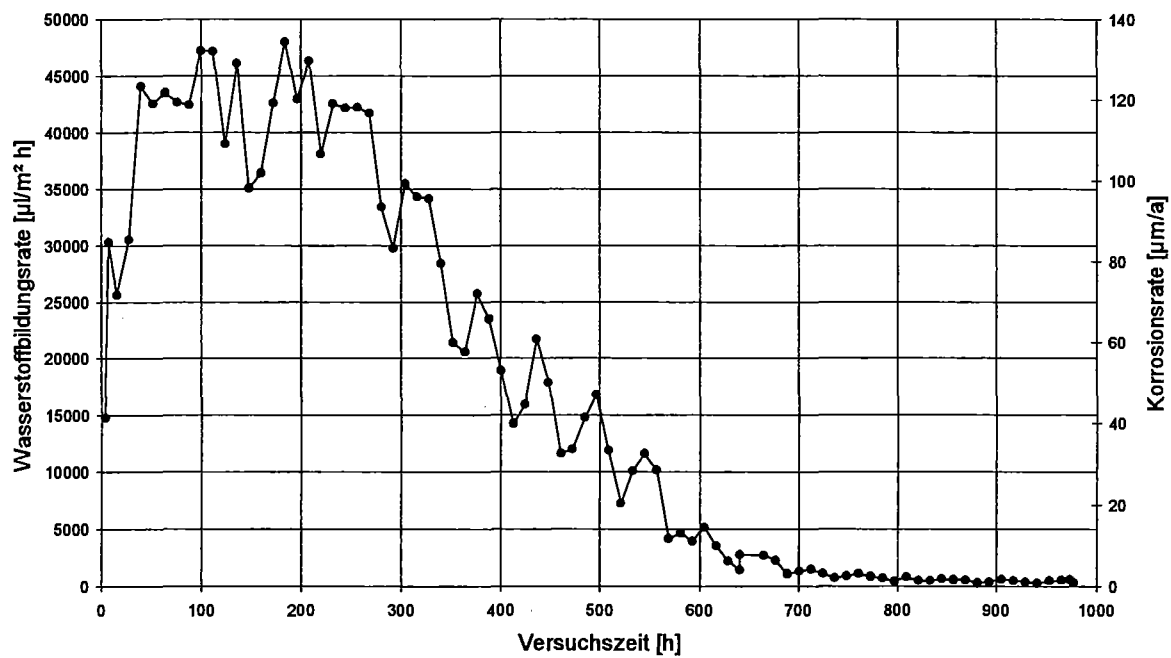


Abbildung 32: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonat (60°C)

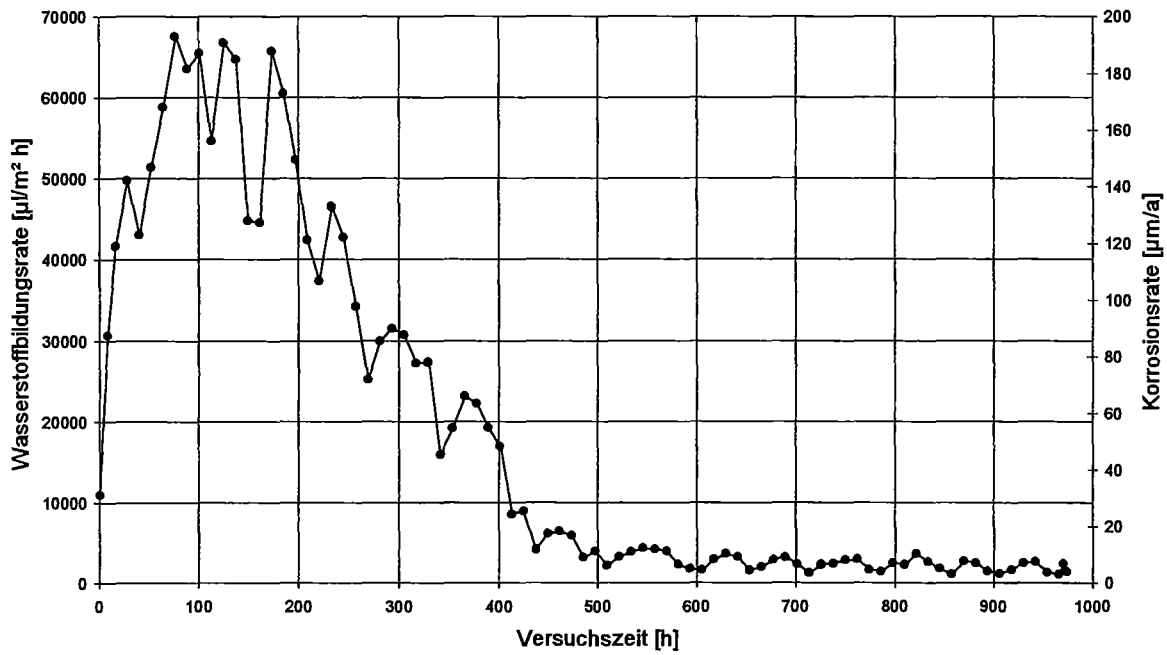


Abbildung 33: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 0.7043 in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonat (60°C)

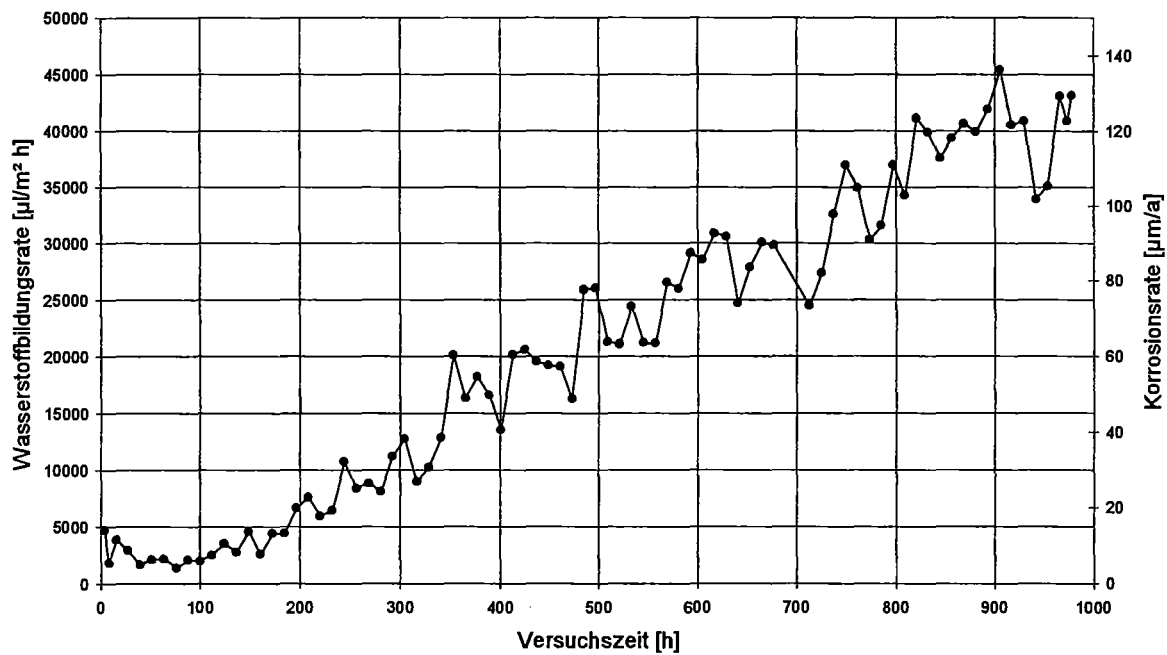


Abbildung 34: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonat (60°C)

Tabelle 11: Einzelversuche in Q-Lauge mit 100 ppm Sulfidzusatz bei 60°C

Werkstoff	Versuchsdauer [h]	T [°C]	Wasserstoffbildungsrate [$\mu\text{l}/\text{m}^2 \text{ h}$]		gaschromatographische Korrosionsrate [$\mu\text{m}/\text{a}$]		grav. Korrosionsrate [$\mu\text{m}/\text{a}$]	pH-Wert	
			Mittelwert	Endwert	Mittelwert	Endwert		Beginn	Ende
1.0038	1625	60	1023	1487	2,9	4,2	6,4	5,3	6,2
1.6210	1625	60	458	1517	1,3	4,3	4,4	5,3	6,3
0.7043	1625	60	248	530	0,7	1,5	1,8	5,3	6,4
Al	1625	60	52165	84316	155,3	228,4	75,4	5,3	4,1

Tabelle 12: Einzelversuche in Q-Lauge mit 100 ppm Carbonat-Zusatz bei 60°C

Werkstoff	Versuchsdauer [h]	T [°C]	Wasserstoffbildungsrate [$\mu\text{l}/\text{m}^2 \text{ h}$]		gaschromatographische Korrosionsrate [$\mu\text{m}/\text{a}$]		grav. Korrosionsrate [$\mu\text{m}/\text{a}$]	pH-Wert	
			Mittelwert	Endwert	Mittelwert	Endwert		Beginn	Ende
1.0038	975	60	15285	4167	42,7	11,7	44,5	4,5	6,4
1.6210	975	60	17807	457	49,8	1,2	42,2	4,5	6,1
0.7043	975	60	18944	1508	52,1	4,2	52,8	4,5	6,1
Al	975	60	20077	40522	62,2	120,6	41,4	4,5	2,5

Wie den Abbildungen 27-30 und Tabelle 11 zu entnehmen ist, hatte der Zusatz von Sulfidionen zur Q-Lauge zur Folge, daß das sonst zu Versuchsbeginn bei den Eisenwerkstoffen stets zu beobachtende Maximum der Wasserstoffbildung unterdrückt wurde. Auch die Endkorrosionsraten bzw. die Endwerte der Wasserstoffbildung lagen bei den Werkstoffen 1.0038 ($4,2 \mu\text{m}/\text{a}$ bzw. ca. $1,5 \text{ ml H}_2/\text{m}^2 \text{ h}$) und 0.7043 ($1,5 \mu\text{m}/\text{a}$ bzw. $0,5 \text{ ml H}_2/\text{m}^2 \text{ h}$) unterhalb der Werte ohne Sulfidzusatz. Beim Werkstoff 1.6210 wurde mit Sulfidzusatz ein etwas höherer Endwert ($4,3 \mu\text{m}/\text{a}$ bzw. ca. $1,5 \text{ ml H}_2/\text{m}^2 \text{ h}$) als ohne Sulfidzusatz gefunden. Zu beachten ist bei einem Vergleich der Versuche mit und ohne Sulfidzusatz die mehr als doppelt so lange Versuchsdauer bei den Versuchen mit Sulfidzusatz. Hervorgerufen wird der veränderte zeitliche Verlauf der Wasserstoffbildung wahrscheinlich durch ein sofortiges Blockieren der zu Beginn besonders reaktiven Metalloberfläche durch sulfidhaltige Korrosionsprodukte.

Die Korrosion von Aluminium wurde durch den Zusatz von Sulfidionen etwas beschleunigt. Bei den Korrosionsversuchen ohne Sulfidzusatz war nach über 800 Stunden mit 29 bzw. $36 \text{ ml}/\text{m}^2 \text{ h}$ Wasserstoff noch kein stationärer Wert der Wasserstoffbildung erreicht (Abbildung 17, bzw. Tabelle 8). Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten des Versuches mit Sulfidzusatz ergibt nach 800 Stunden mit ca. $50 \text{ ml}/\text{m}^2 \text{ h}$ einen höheren Wert. Die Endkorrosionsrate mit Sulfidzusatz betrug $228 \mu\text{m}/\text{a}$, was einer Wasserstoffbildungsrate von über $80 \text{ ml H}_2/\text{m}^2 \text{ h}$ entspricht.

Der Zusatz von Carbonationen zur Q-Lauge hatte keinen bedeutenden Einfluß auf den Verlauf der Wasserstoffbildung. Wie in den Abbildungen 31-34 und in Tabelle 12 dargestellt, sind die gefundenen Werte bei allen Versuchen vergleichbar mit den entsprechenden Werten ohne Carbonatzusatz.

5.7 Manometrische Bestimmung der Wasserstoffbildung

Um die Wasserstoffbildung über einen längeren Zeitraum verfolgen zu können, ohne die Gaschromatographie-Apparatur zu blockieren, wurde ein manometrisches Verfahren eingesetzt, d.h. der gebildete Wasserstoff wurde über den in einem geschlossenen System resultierenden Druckaufbau bestimmt.

Die Versuche wurden in vollständig verschließbaren gläsernen Probegefäßen mit einem Volumen von ca. 500 ml durchgeführt (Abbildung 35).

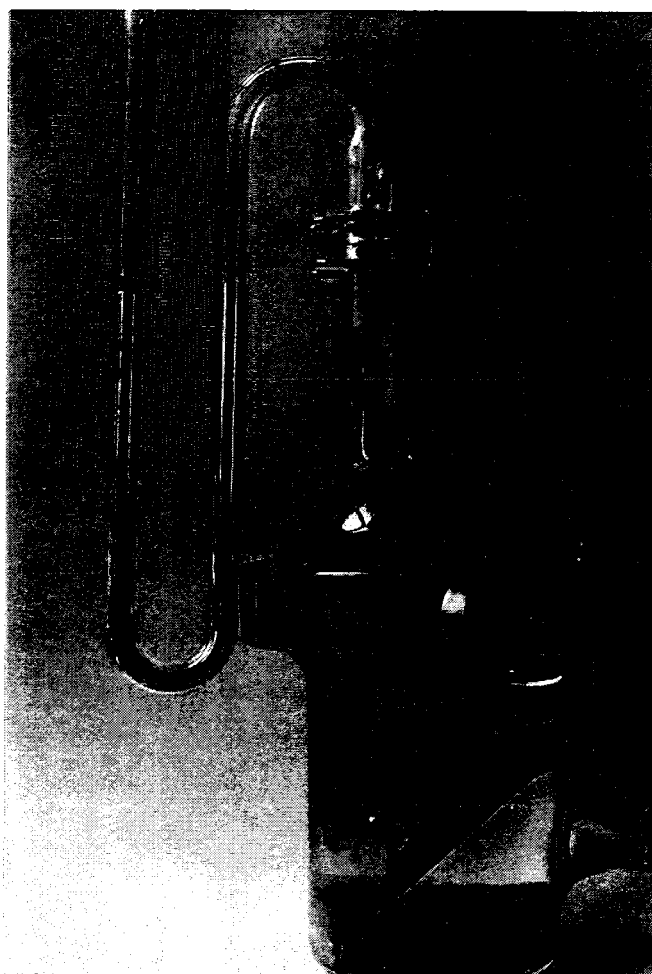


Abbildung 35: Probegefäß für die manometrische Wasserstoffbestimmung

Am Deckel der Probegefäße ist ein U-förmiges Manometerstück mit einem inneren Durchmesser von 1,5 mm angesetzt, das mit Quecksilber gefüllt wurde. Die Probegefäße wurden in einem sog. „glove bag“, einem mit Argon gefüllten Plastiksack mit eingearbeiteten Handschuhen, mit Q-Lauge und den jeweiligen Metallproben beschickt und verschlossen. Zur automatischen Korrektur des probenseitig mit der Raumtemperatur schwankenden Wasserdampfpartialdrucks wurde der der Probenseite abgewandte Teil der Quecksilbersäule mit etwas Q-Lauge überschichtet.

Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug über 4000 Stunden. Es wurden die Metalle 1.0038, 1.6210, 0.7043, Edelstahl 1.4306, Aluminium und Zircaloy eingesetzt.

Aus dem am Quecksilbermanometer registrierten Druckaufbau in mm Hg wurde nach dem von Kreis /18/ beschriebenen Verfahren über die Volumenzunahme auf der Probenseite und mit Hilfe des idealen Gasgesetzes die Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten berechnet.

Zunächst wurde dazu die in mm_{Hg} registrierte Druckzunahme in die Druckeinheit Pascal umgerechnet:

$$[p_{\text{mm Hg}} \times 101320]/760 = p_{\text{Pascal}} \quad (14)$$

Die Volumenzunahme auf der Probenseite durch den Druckanstieg wurde ermittelt nach:

$$V = V_0 + [(mm_{\text{Hg}}/2) \times (d_k/2)^2 \times \pi] \quad (15)$$

mit V = Volumen [m³]
 V_0 = Anfangsvolumen [m³]
 mm_{Hg} = Anstieg der Quecksilbersäule [m]
 d_k = Durchmesser des Quecksilberrohres [m]

Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes wurde dann die Anzahl der Mole des gebildeten Wasserstoffs bestimmt:

$$(p \times V)/(R \times T) = n \quad (16)$$

mit P = Druck (Pascal)
 V = Gasvolumen [m³]
 R = ideale Gaskonstante (8,31441 J K⁻¹ mol⁻¹)
 T = Temperatur [K]
 n = Anzahl der gebildeten Mole Wasserstoff

Aus der Anzahl der gebildeten Mole Wasserstoff wurden dann die entsprechenden Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten berechnet.

Die mit Millimeterpapier hinterlegte Quecksilbersäule konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ mm abgelesen werden. Dies entspricht bei einer Probenoberfläche von 70 cm^2 einer Wasserstoffmenge von etwa $1,4 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ oder $30 \text{ } \mu\text{l/m}^2$. Die minimal bestimmbare Wasserstoffbildungsrate ($\mu\text{l/m}^2 \text{ h}$) hängt dann davon ab, über welchen Versuchszeitraum der entsprechende Quecksilberanstieg beobachtet wird.

In den Abbildungen 36-41 und in Tabelle 13 sind die Ergebnisse dargestellt. Für die Werkstoffe 1.0038, 1.6210 und 0.7043 wurden Endwerte der Wasserstoffbildung zwischen 0,1 und $0,45 \text{ ml H}_2/\text{m}^2 \text{ h}$ bzw. Korrosionsraten von $0,3 - 1,3 \text{ } \mu\text{m/a}$ gefunden. Ein Vergleich mit den entsprechenden, gaschromatographisch durchgeführten Versuchen (Tab. 8) zeigt, daß dort bei allerdings wesentlich kürzeren Versuchszeiten etwas höhere Werte ermittelt wurden.

Die Versuche mit den Werkstoffen Edelstahl 1.4306, Aluminium und Zircaloy wurden nicht ausgewertet, da nahezu identische bei Null verlaufende Werte der Wasserstoffbildung gefunden wurden. Auffällig ist bei diesen Versuchen besonders der nach 500 Stunden Versuchszeit festgestellte „Wasserstoffpeak“, sowie der Verlauf der Meßwerte zwischen 1500 und 2000, sowie bei 3500 Stunden Versuchszeit. Entsprechende Verläufe wurden auch bei den Versuchen mit den erstgenannten niedriglegierten Eisenwerkstoffen festgestellt. Da für Edelstahl und Zircaloy auch keine nennenswerte Wasserstoffentwicklung erwartet wurde, stellen die gemessenen Verläufe eine Art Blindwert bei der Versuchsdurchführung dar. Verursacht wurde dieses Verhalten wahrscheinlich durch Temperaturschwankungen, die möglicherweise z.B. durch kurzzeitige starke Sonnenlichteinstrahlung hervorgerufen wurden. Zukünftige Versuche sollten daher in abgedunkelten Räumen bei möglichst hoher Temperaturkonstanz durchgeführt werden.

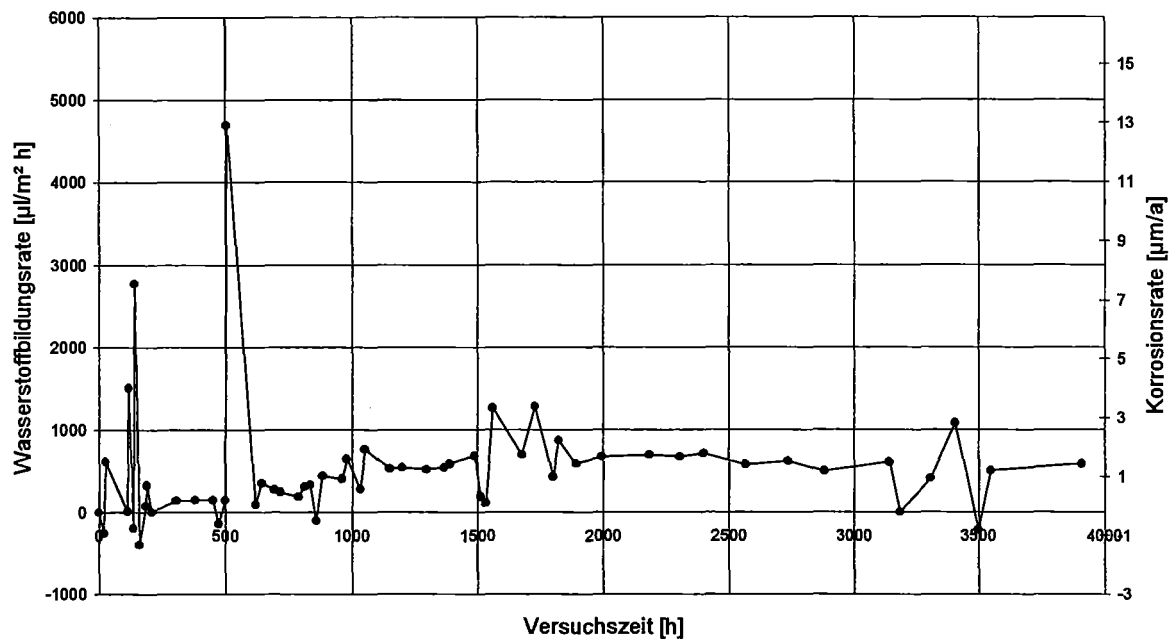


Abbildung 36: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff 1.0038 in Q-Lauge bei 23°C

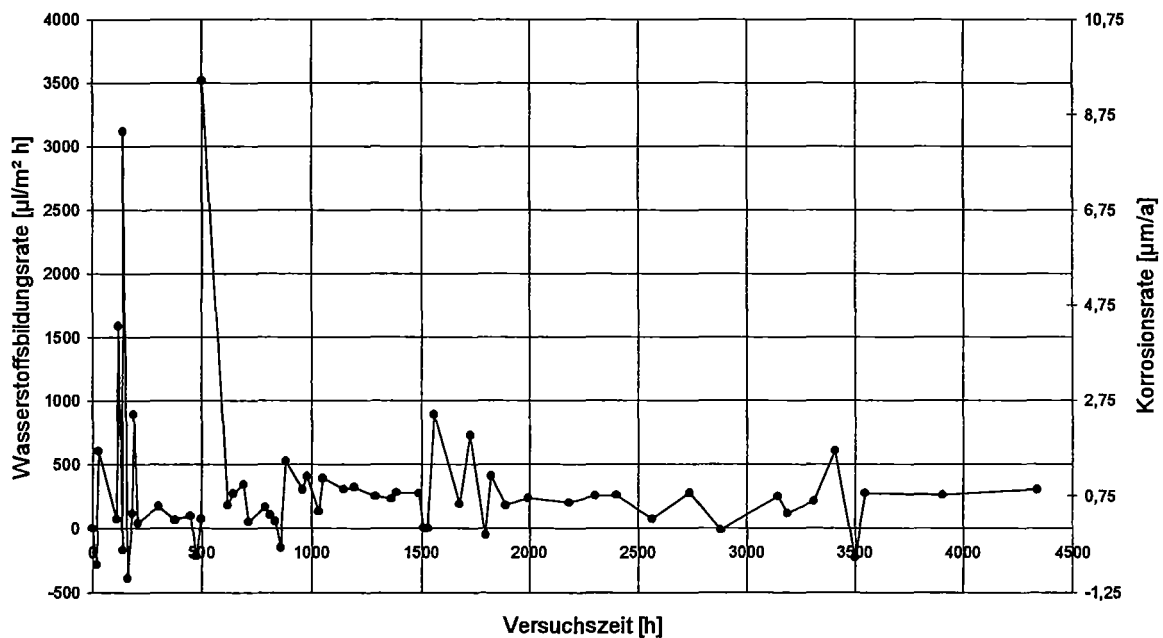


Abbildung 37: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge bei 23°C

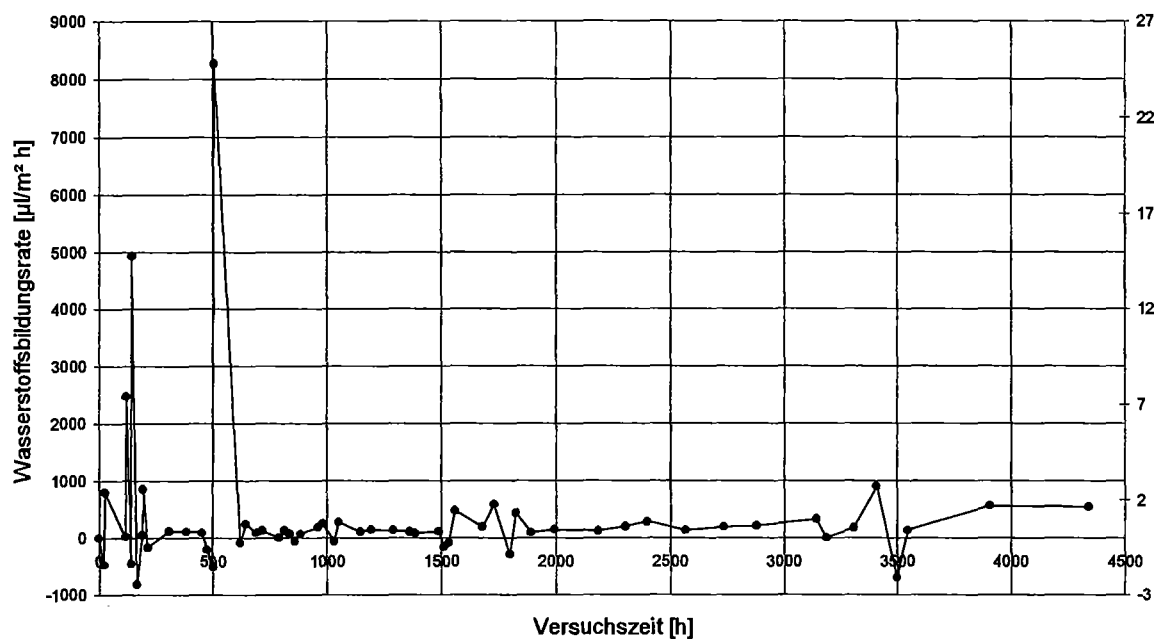


Abbildung 38: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff 0.7043 in Q-Lauge bei 23°C

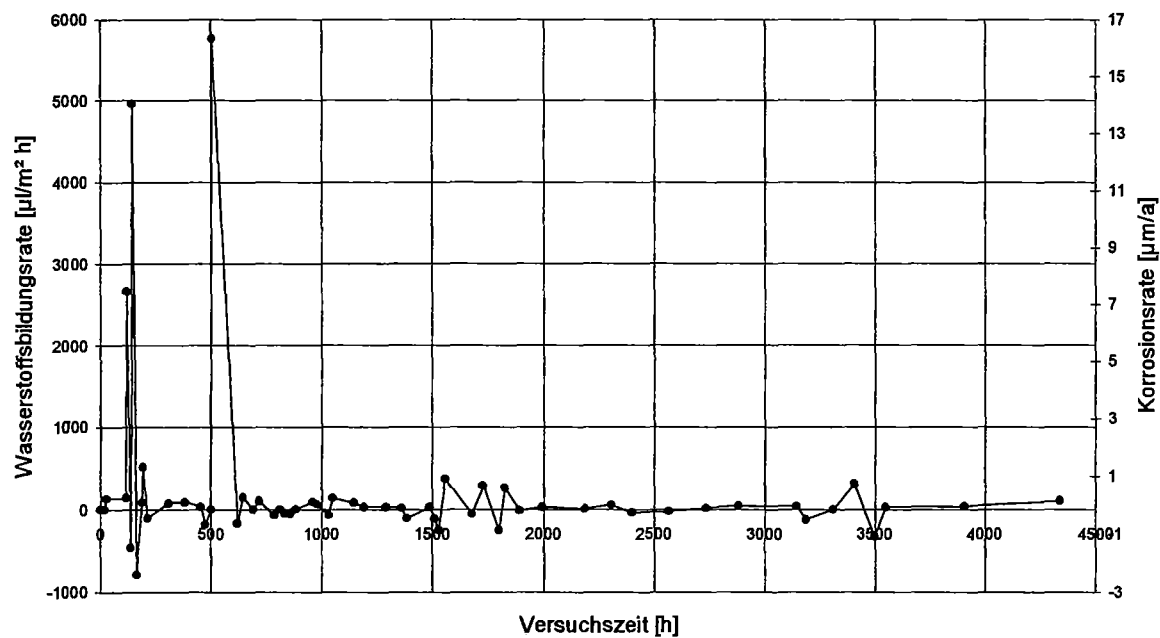


Abbildung 39: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff Aluminium in Q-Lauge bei 23°C

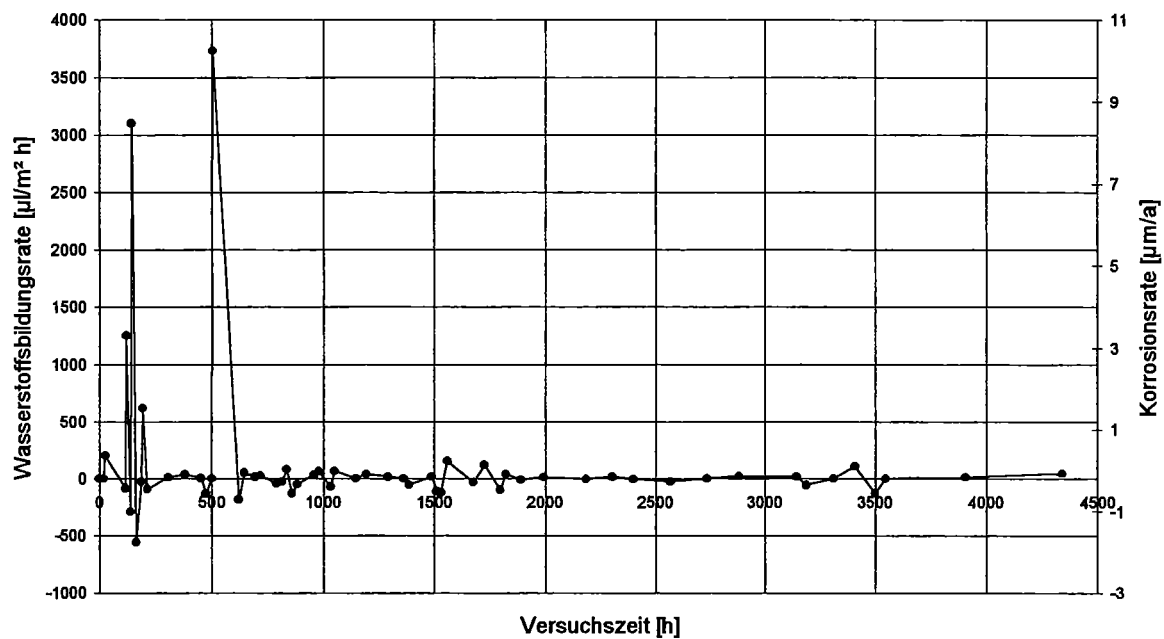


Abbildung 40: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff Zircaloy in Q-Lauge bei 23°C

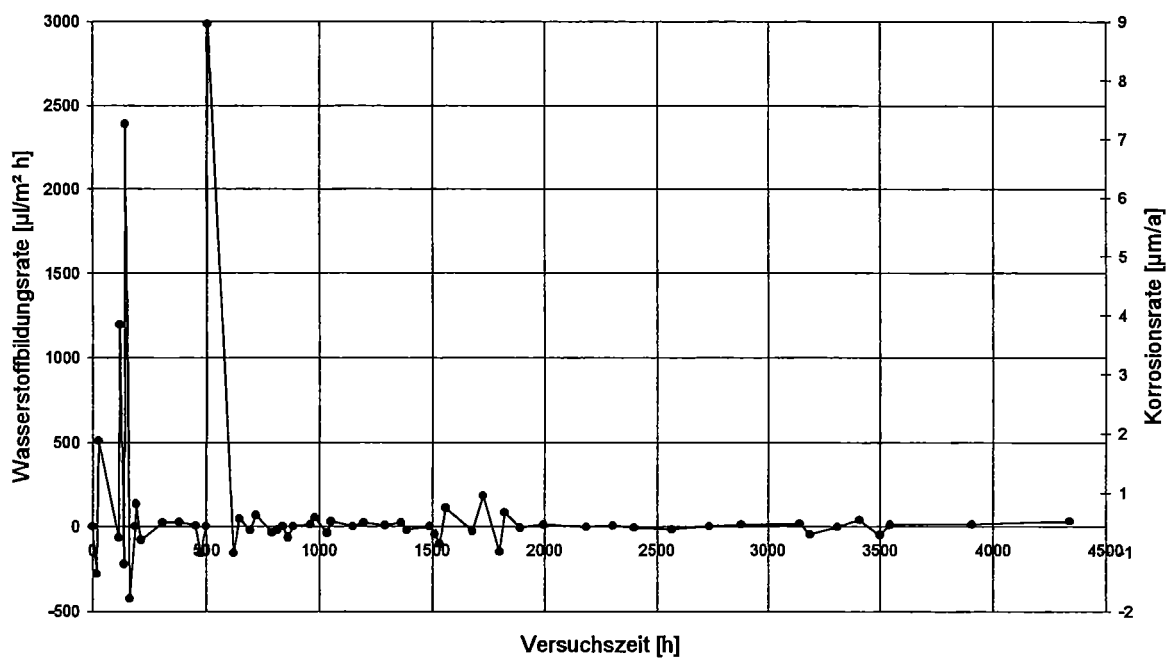


Abbildung 41: Manometrische Wasserstoffbestimmung mit Werkstoff 1.4306 in Q-Lauge bei 23°C

Tabelle 13: Manometrische Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten in Q-Lauge bei 23°C

Werkstoff	Versuchsdauer [h]	Wasserstoffbildungsrate [µl/m² h]		manometrische Korrosionsrate [µm/a]		grav. Korrosionsrate [µm/a]
		Mittelwert	Endwert	Mittelwert	Endwert	
1.0038	4340	495	367	1,4	1,0	n.b.
	4340	607	448	1,7	1,3	n.b.
1.6210	4340	216	149	0,6	0,4	n.b.
	4340	296	96	0,8	0,3	n.b.
0.7043	4340	216	135	0,6	0,4	n.b.
1.4306	4340	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.b.
Al	4340	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.b.
Zircaloy	4340	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.b.

n.a.: nicht ausgewertet; n.b.: nicht bestimmt

5.7 Wasserstoffbildung unter dem Einfluß ionisierender Strahlung

Da in einem Endlager ionisierende Strahlung als zusätzlicher, die Korrosionsreaktionen beeinflussender, Parameter auftritt, war ein Einzelversuch im Abklingbecken des Jülicher Forschungsreaktors DIDO geplant.

Unter Argonatmosphäre wurden gläserne Versuchsgefäße mit Planschliffdichtung mit den zu untersuchenden Metallen und Q-Lauge in einem „glove bag“ gefüllt und verschlossen. Die Glasgefäße waren an ihrem Deckel mit einem Normschliffansatz versehen, der mit einer nach Versuchsende zu brechenden Sollbruchstelle aus Glas zugeschmolzen war. Über den Schliffansatz sollte nach Beendigung des Versuches das gebildete Wasserstoffgas in eine evakuierte Gasmaus geleitet werden und gaschromatographisch analysiert werden.

Im Abklingbecken des DIDO wurden die Probengefäße in einen Metallcontainer verpackt und so neben abgebrannten Brennelementen positioniert, daß eine γ -Dosisleistung von ca. 2000 Gy/h erreicht wurde. Damit sollte die zu erwartende Dosisleistung an der Oberfläche von HAW-Kokillen aus der Wiederaufarbeitung konservativ abgedeckt werden. An den bisher nach Deutschland transportierten Kokillen wurde von der franz. COGEMA eine maximale Dosisleistung von 500 Gy/h für γ -Strahlung gemessen /43/.

Nach drei Wochen Bestrahlungsdauer wurden die Versuche beendet. Nach Öffnen des Metallcontainers zeigte sich, daß alle Versuchsgefäße schwarzbraun verfärbt und geplatzt waren. Die geplante Gasentnahme und Auswertung der Versuche konnte daher nicht mehr durchgeführt werden.

Die Zerstörung der Versuchsgefäße wurde vermutlich nicht durch die vermehrte Bildung von Korrosionswasserstoff hervorgerufen, eine meßbare Beeinflussung der Korrosionsreaktionen durch γ -Strahlung erwartet man erst ab 1000 Gy/h [1/], sondern durch die unterschätzte Gasbildung durch γ -Radiolyse der Q-Lauge.

5.9 Vergleich der Versuchsergebnisse

In den vorhergehenden Kapiteln sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Wasserstoffbildung bei der anaeroben Korrosion getrennt für das jeweilige Korrosionsmedium nur in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Reaktionstemperaturen betrachtet worden.

In den folgenden Abbildungen 42 und 43 sind die Wasserstoffbildungsraten bzw. Korrosionsraten der drei niedriglegierten Eisenwerkstoffe in Salzgrus bei 90°C und in Q-Lauge bei 90°C gegenübergestellt. Hinter der Werkstoffbezeichnung in den Diagrammen ist die jeweilige mittlere Korrosionsrate aufgeführt.

Man erkennt, daß sich bei diesen Werkstoffen die zeitlichen Verläufe der Wasserstoffbildung nur zu Beginn der Versuche während der ersten 100 Stunden deutlich unterscheiden, wobei jeweils der Werkstoff 1.6210 zu Beginn die höchsten Wasserstoffbildungs- bzw. Korrosionsraten aufweist. Im weiteren Verlauf der Versuche nähern sich dann die Raten den bei allen Werkstoffen fast identischen Endwerten an.

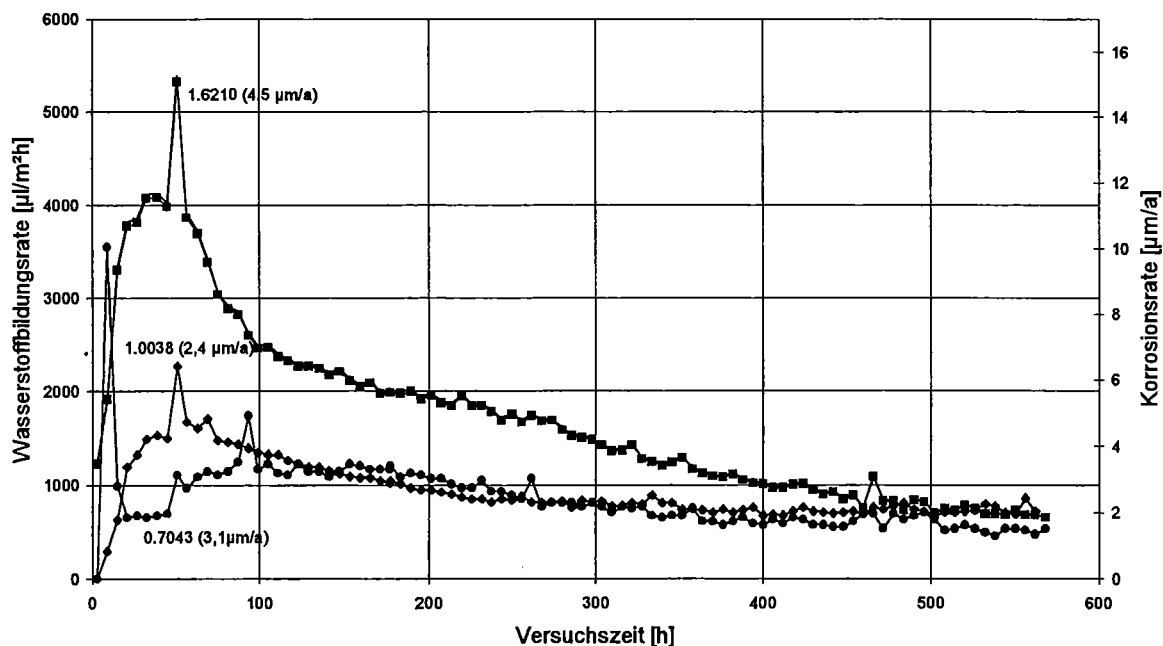


Abbildung 42: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von drei Eisenwerkstoffen in Salzgrus bei 90°C

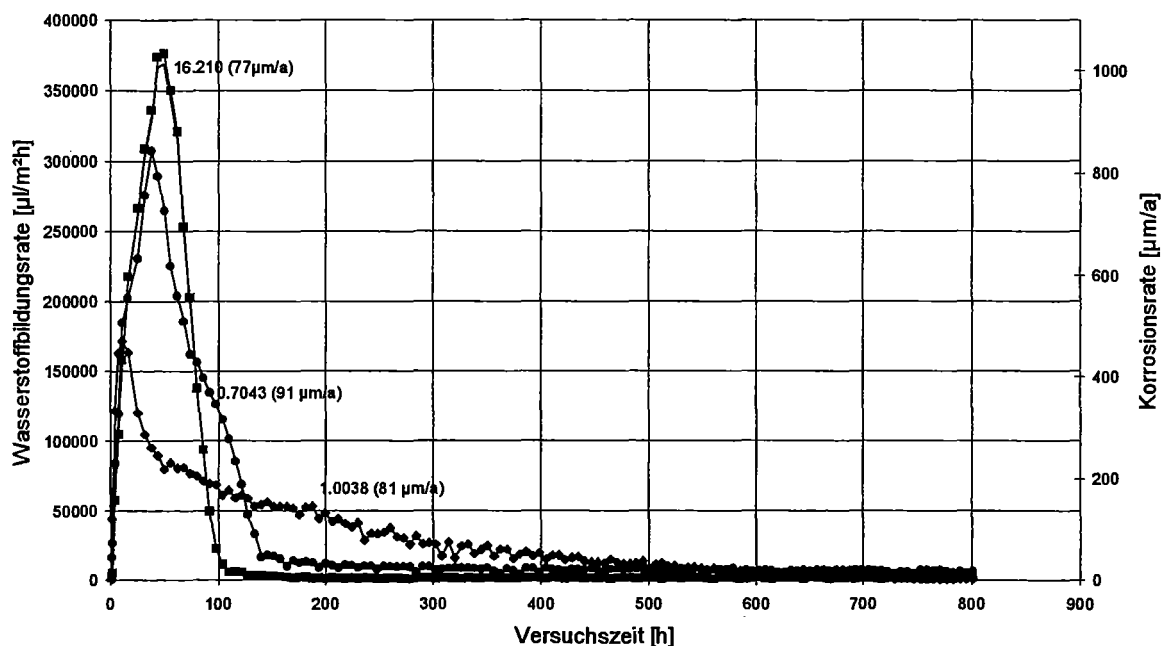


Abbildung 43: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von drei Eisenwerkstoffen in Q-Lauge bei 90°C

In den Abbildungen 44-46 ist der Einfluß der drei unterschiedlichen Laugen (ges. NaCl-Lösung, Q-Lauge und MgCl_2 - und CaCl_2 -reiche Lauge) beispielhaft für den Werkstoff 1.0038 bei 60°C und 90°C (Abb. 44 und 45) und für Aluminium bei 90°C (Abb. 46) dargestellt.

Es zeigt sich, daß bei Werkstoff 1.0038 die MgCl_2 - und CaCl_2 -reiche Lauge zu Beginn der Versuche sowohl bei 60°C als auch bei 90°C zu den höchsten Wasserstoffbildungs- bzw. Korrosionsraten führt. Etwas niedrigere Werte werden in Q-Lauge erreicht. Die Korrosionsversuche in ges. NaCl-Lösung führten bei allen Versuchen zu den niedrigsten Korrosionsraten. Der zunehmende Deckschichtaufbau auf der Metalloberfläche führt dann jedoch bei allen Laugen zu sehr niedrigen Endwerten. Hervorgerufen wird das zumindest zu Beginn deutlich unterschiedliche Korrosionsverhalten in den drei Salzlaugen wahrscheinlich durch den bei MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge gegenüber Q-Lauge noch höheren MgCl_2 -Anteil. Durch Hydrolysereaktionen setzt MgCl_2 bei erhöhten Temperaturen zunehmend HCl frei, was zu einer entsprechenden Steigerung der Aggressivität der Salzlaugen führt.

Bei den Korrosionsversuchen mit Aluminium (90°C) führte auch der Einsatz von MgCl_2 - und CaCl_2 -reicher Lauge zu den höchsten Wasserstoffbildungs- bzw. Korrosionsraten, gefolgt von Q-Lauge und ges. NaCl-Lösung. Hier wurden jedoch nicht wie bei den Eisenwerkstoffen mit zunehmender Versuchszeit abnehmende Raten festgestellt, sondern es stellten sich auf hohem Niveau stationäre Werte ein, d.h. es findet keine schützende Deckschichtbildung statt.

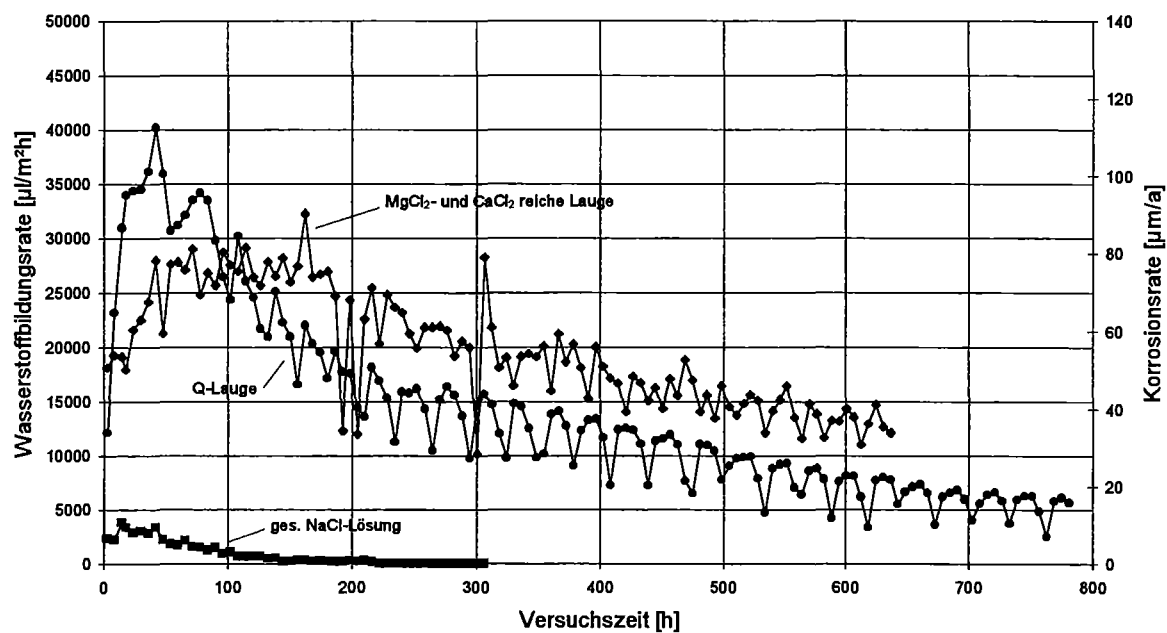


Abbildung 44: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in drei verschiedenen Salzlaugen bei 60°C

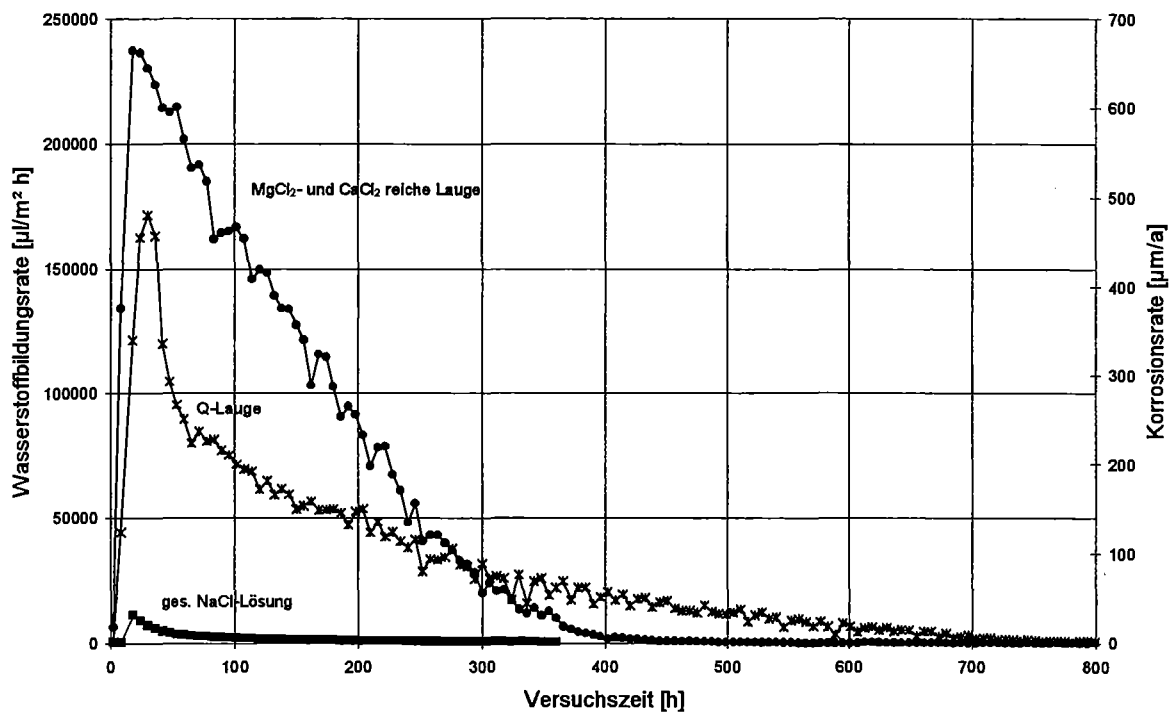


Abbildung 45: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Werkstoff 1.0038 in drei verschiedenen Salzlaugen bei 90°C

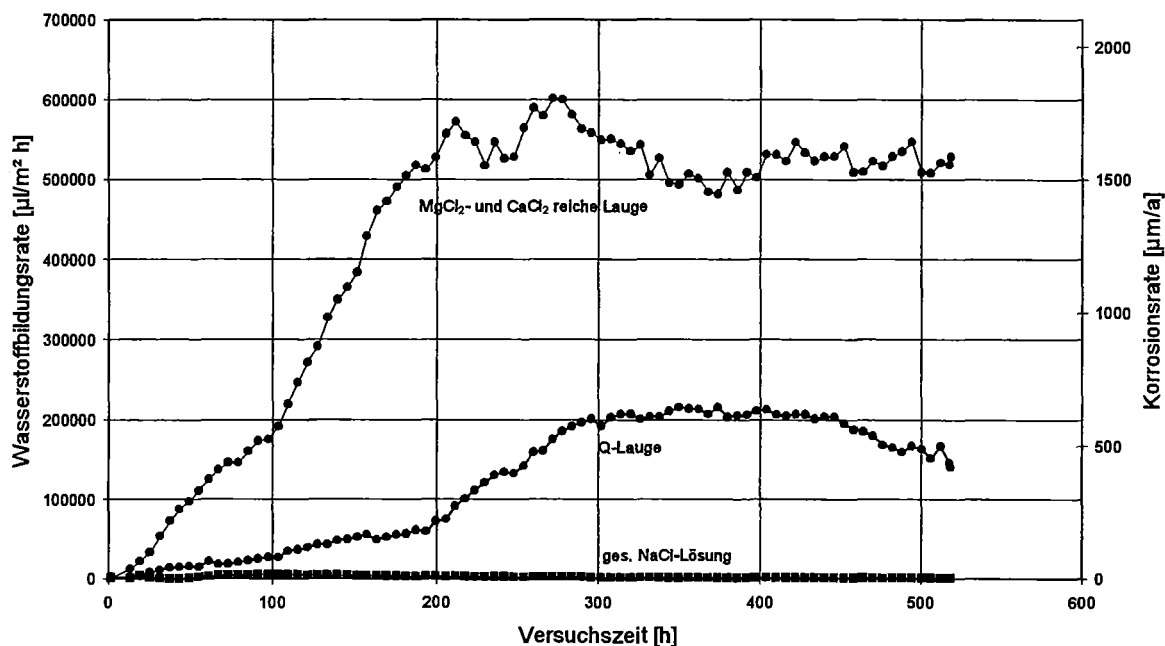


Abbildung 46: Wasserstoffbildungs- und Korrosionsraten von Aluminium in drei verschiedenen Salzlösungen bei 90°C

5.10 Vergleich der Versuchsergebnisse mit Untersuchungen anderer Autoren

Ein Vergleich der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit Untersuchungen anderer Autoren ist aus folgenden Gründen mit einigem Vorbehalt zu betrachten.

Die allgemein übliche Angabe der Ergebnisse von Korrosionsuntersuchungen in der Einheit $\mu\text{m/a}$, als Mittelwert über den jeweiligen Versuchszeitraum, suggeriert einen konstanten Verlauf der Korrosionsreaktion. Wie aus den Abbildungen der zeitlichen Verläufe der Wasserstoffbildungs- bzw. der Korrosionsraten in dieser Arbeit zu sehen ist, ist dies jedoch keineswegs der Fall. Damit wird die Angabe einer mittleren Korrosionsrate stark abhängig vom untersuchten Versuchszeitraum.

Beispielsweise ist für den in Abbildung 13 und in Tabelle 8 dargestellten Versuch von Werkstoff 1.6210 in Q-Lauge bei 90°C während fast 800 Stunden Versuchszeit eine mittlere Korrosionsrate von 75,1 $\mu\text{m/a}$ angegeben. Der für eine längerfristige Betrachtung bedeutsamere Endwert der Korrosionsrate beträgt jedoch nur 3,4 $\mu\text{m/a}$.

Hätte man den dargestellten Versuch bereits nach ca. 100 Stunden abgebrochen und nur das Maximum der Wasserstoffbildung erfaßt, würde man sogar eine mittlere Korrosionsrate von über 570 µm/a feststellen. Dies zeigt wie problematisch der Vergleich von Versuchsergebnissen von Korrosionsuntersuchungen unterschiedlicher Dauer ohne zeitliche Auflösung ist.

Von Müller et al. wurde in /1/ eine Vielzahl von Ergebnissen von Korrosionsuntersuchungen zusammengefasst, die jedoch mit Ausnahme der ebenfalls gaschromatographischen Untersuchungen von Schenk /16, 17/ meist ohne zeitliche Auflösung gewonnen wurden.

In Tabelle 14 sind einige Ergebnisse, von unter annähernd vergleichbaren Randbedingungen durchgeführten Versuchen, denen aus der vorliegenden Arbeit gegenübergestellt.

Tabelle 14: Vergleich mit Korrosionsuntersuchungen anderer Autoren

Werkstoff	Randbedingungen; /Literaturstelle/	Korrosionsrate [µm/a]	Endkorrosionsrate (diese Arbeit) [µm/a]
1.6210 (15 MnNi 6.3)	Q-Lauge (nicht nachgesättigt); 150°C; Versuchsdauer 18 Monate; /25/	117,3	263,7 (Q-Lauge nachgesättigt; 150°C)
0.7043	Q-Lauge; 150°C; /23/	< 250	61,5 (Q-Lauge nachgesättigt; 150°C)
0.7043	Q-Lauge; 90°C; /22/	46	16,1 bzw. 20,7
0.7040	vergleichbar mit 0.7043; Q-Lauge; 50°C; /33/	10	7,7 bzw. 7,8 (60°C)
St 38	vergleichbar mit 1.0038; NaCl-Lauge; O ₂ -haltig; 25°C; /34/	0,7	< 0,6 (anaerob)
St 38	vergleichbar mit 1.0038; Q-Lauge; O ₂ -haltig; 90°C; /35/	< 190	2,0 bzw. 5,1 (anaerob)
St 38	vergleichbar mit 1.0038; MgCl ₂ -Lauge; O ₂ -haltig; 90°C; /35/	< 270	< 0,6 (anaerob)
ASTM Grade A366 und A570	vergleichbar mit 1.0038; WIPP brine anaerob; 30°C; /37/	0,99- 1,96	6,0 bzw. 6,2 (23°C)
ASTM Grade A366 und A570	vergleichbar mit 1.0038; WIPP brine anaerob; 30°C; CO ₂ -Zusatz; /37/	1,46- 8,76	11,7 (60°C; CO ₃ ²⁻ -Zusatz)
ASTM Grade A366 und A570	vergleichbar mit 1.0038; WIPP brine anaerob; 30°C; H ₂ S-Zusatz; /37/	keine Reaktion	4,2 (60°C; S ²⁻ -Zusatz)

Wie den Werten aus Tabelle 14 zu entnehmen ist, läßt sich meist nur größenordnungsmäßig eine Übereinstimmung der Ergebnisse feststellen. Hervorgerufen wird dies durch die unterschiedlichen Versuchsparameter, wie beispielsweise Versuchsdauer, Laugennachsättigung oder Sauerstoffgehalt, die bei keinem der verglichenen Versuche völlig identisch waren.

Ein Vergleich mit den Untersuchungen von Telander und Westerman /37/, die vor allem den Einfluß von CO_2 und H_2S auf die Korrosion von ASTM Grade A366 und A570 in der sog. WIPP-brine untersuchten, ergibt eine qualitativ gute Übereinstimmung. Es wurden bei 30°C mit zunehmender Versuchsdauer von 3 bis 24 Monate ohne Zusatz von Gasen abnehmende Korrosionsraten im Bereich von $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m/a}$ festgestellt. Der Zusatz von CO_2 führte zu Beginn zu leicht erhöhten Korrosionsraten, im weiteren Verlauf trat jedoch durch Bildung einer FeCO_3 -Deckschicht Passivierung ein. Bei Zusatz von H_2S wurde durch rasche Deckschichtbildung mit eisensulfidhaltigen Korrosionsprodukten, abgesehen von den ersten sechs Tagen, keine anhaltende Wasserstoffbildung beobachtet.

Die von Schenk /16, 17/ ebenfalls gaschromatographisch bestimmten Korrosionsraten von Eisenwerkstoffen in granitischen Wässern lassen sich zwar nicht mit den hier bestimmten Korrosionsraten in salinaren Lösungen vergleichen, der prinzipielle zeitliche Verlauf der Wasserstoffbildungsraten ist jedoch trotz der unterschiedlichen Korrosionsmedien sehr ähnlich.

Abschließend sei auf eine in der Literatur gefundene teilweise direkt vergleichbare Untersuchung der Wasserstoffbildung in Salzlösungen hingewiesen, die bereits im Jahr 1928 von Thiel und Luckmann durchgeführt wurde /7/. Die bereits im Literaturüberblick genannten Autoren untersuchten den Einfluß von Schutzschichten bei der Korrosion von Eisen unter den Bedingungen des Dampfkesselbetriebes. Dabei wurde unter anderem die Wasserstoffbildung von Eisen bei 100°C in 2n NaCl-Lösung bestimmt.

Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abbildung 47 den Ergebnissen dieser Arbeit für den Werkstoff 1.0038 in ges. NaCl-Lösung bei 90°C gegenübergestellt. Um eine direkt vergleichbare Darstellung zu erreichen, mußte in Abbildung 47, im Gegensatz zu den bisherigen Abbildungen, auf der Ordinate die bis zum jeweiligen Versuchszeitpunkt insgesamt gebildete Wasserstoffmenge aufgetragen werden. Dabei konnte eine bemerkenswert gute Übereinstimmung festgestellt werden.

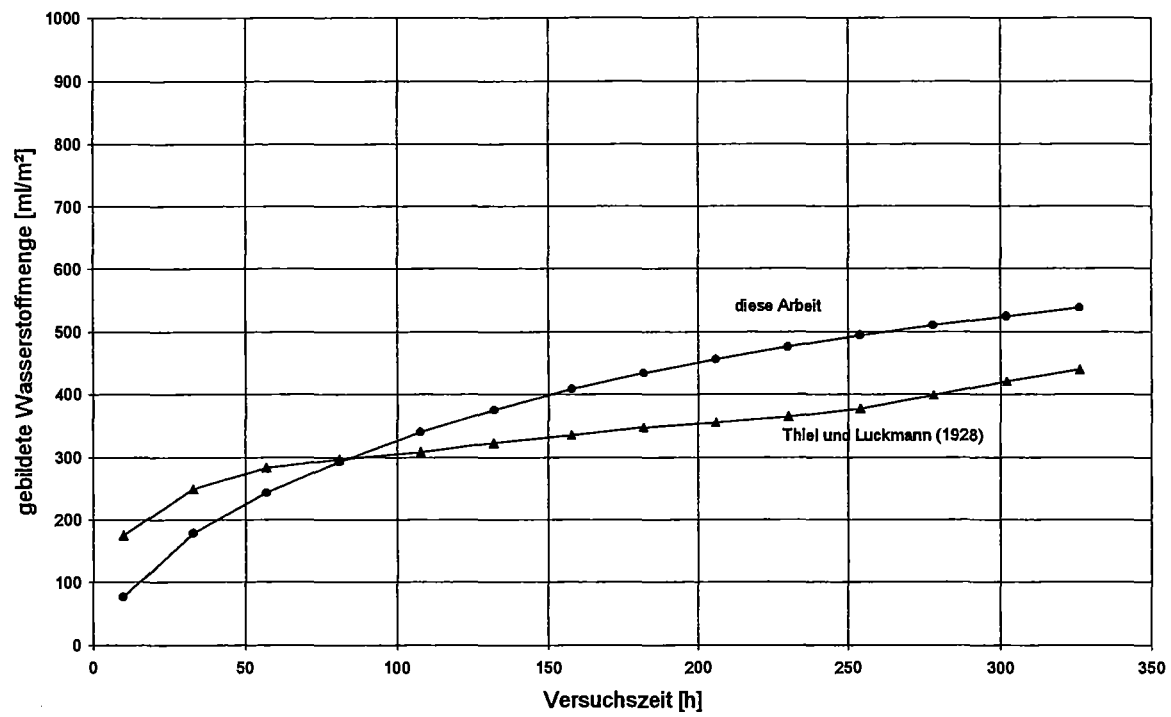


Abbildung 47: Vergleich der gebildeten Wasserstoffmenge nach Thiel und Luckmann mit eigenen Ergebnissen

6. Abschließende Bewertung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wasserstoffbildung bei der anaeroben Korrosion von Behältermaterialien in salinaren Korrosionsmedien experimentell bestimmt.

Durch die eingesetzte, fast kontinuierlich arbeitende, gaschromatographische Meßtechnik konnte der Ablauf der Korrosionsreaktionen, im Gegensatz zu den sonst üblichen gravimetrischen Untersuchungen, quasi „on line“ verfolgt werden.

Dabei zeigte sich, daß der Verlauf der meisten der untersuchten Korrosionsreaktionen von einem zu Versuchsbeginn, in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich ausgeprägtem Maximum, gekennzeichnet ist.

Hervorgerufen wird die anfangs hohe Reaktivität durch die bei Versuchsbeginn blank geschliffenen Metalloberflächen. Danach erfolgt eine sukzessive Belegung der Oberflächen mit Korrosionsprodukten, wodurch die Reaktivität dann stark herabgesetzt wird und meist sehr niedrige Endkorrosionsraten gefunden werden.

Von entscheidendem Einfluß auf die Korrosionsreaktionen ist damit der Aufbau der korrosionshemmenden Deckschichten, die im Rahmen dieser Arbeit noch nicht näher charakterisiert worden sind.

Von Interesse für weitergehende Arbeiten ist neben Untersuchungen des Deckschichtaufbaus die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der Kinetik des Deckschichtwachstums für langfristige Prognosen der Wasserstoffbildungs- bzw. Korrosionsraten.

Noch nicht untersucht ist außerdem eine mögliche Verstärkung der Wasserstoffbildung durch Kontakt- oder galvanische Korrosion. Diese kann auftreten, wenn im Endlager zwei verschiedene Metalle direkt oder über einen Elektrolyten elektrisch leitend miteinander verbunden sind.

7. Literatur

- /1/ Müller, W.; Morlock, G.; Gronemeyer, C.
Produktion und Verbleib von Gasen im Grubengebäude eines salinaren Endlagers
-Statusbericht-
Institut für Tieflagerung, GSF-Bericht 3/92 (1992)
- /2/ Delahay, P.; Pourbaix, M.; van Rysselberghe, P.
Potential-pH Diagrams
Journal of chemical Education, 683-688, December 1950
- /3/ Drazic, D.M.
Iron and its Electrochemistry in an Active State
in: Modern aspects of electrochemistry, 19, (1989) 69-192
Conway, B.E.; Bockris, J.O'M.; White, R.E. (Hrsg.)
Plenum Press, New York and London
- /4/ Lorenz, W.J.; Heusler, K.E.
Anodic dissolution of iron group metals
in: Corrosion Mechanisms
Mansfeld, F. (Hrsg.), Marcel Dekker, Inc. New York and Basel (1987)
- /5/ Kuhn, A.I. et al.
J. Electroanal. Chem. 34, (1972) 1ff
- /6/ Appleby, A.J. et al.
in: Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements, Vol. 9
Bard, A. (Hrsg.), Marcel Dekker, New York (1982)
- /7/ Thiel, A.; Luckmann, H.
Über Korrosionserscheinungen. 14. Mitteilung: Über Schutzwirkungen bei der Korrosion
des Eisens unter den Bedingungen des Dampfkesselbetriebes
Korrosion und Metallschutz 4, (1928) 169-177
Berlin; Leipzig; Weinheim
- /8/ Schikorr, G.
Über das System Eisen-Wasser
Zeitschrift für Elektrochemie 55 (2), (1929) 62-65
- /9/ Schikorr, G.
Über die Reaktion zwischen Eisen, seinen Hydroxyden und Wasser
Zeitschrift für Elektrochemie 55 (2), (1929) 65-70
- /10/ Kittel, H.; Schlizio, H.
Die Wasserstoffmessung als Hilfsmittel zur Deutung von Vorgängen im Wasser-
Dampfkreislauf
VGB Kraftwerkstechnik 56 (1), (1976) 39-45

- /11/ Schlizio, H.
Wasserstoffmessung und Belagsmengenbestimmung an HD- und ZÜ-Endstufen aus
Werkstoff 10 CrMo 9 10
VGB Kraftwerkstechnik 65 (7), (1985) 687-693

- /12/ McEnaney, B.; Smith, D.C.
Corrosion of a cast iron boiler in a model central heating system
Corrosion Science 18, (1978) 591-603

- /13/ Jelinek, J.; Neufeld, P.
Kinetics of Hydrogen Formation from Mild Steel in Water under Anaerobic Conditions
Corrosion 38 (2), (1982) 98-104

- /14/ Mauret, P.; Lacaze, P.
Water corrosion studies of AlMg (5154) and AlCuMg (2024) Aluminum alloys by gas-
chromatography
Corrosion Science 22, (1982) 321-329

- /15/ Platts, N. et al.
Anaerobic oxidation of carbon steel in granitic groundwaters: A review of the relevant
literature
SKB Technical Report 94-01 (1994)

- /16/ Schenk, R.
Experimente zur korrosionsbedingten Wasserstoffbildung in Endlagern für mittelaktive
Abfälle
NAGRA-Technischer Bericht 83-16 (1983)

- /17/ Schenk, R.
Untersuchungen über die Wasserstoffbildung durch Eisenkorrosion unter Endlagerbe-
dingungen
NAGRA-Technischer Bericht 86-24 (1986)

- /18/ Kreis, P.
Hydrogen evolution from corrosion of iron and steel in low/intermediate level waste
repositories
NAGRA Technical Report 91-21 (1991)

- /19/ Grauer, R. et al.
Die Langzeit-Korrosionsgeschwindigkeit des passiven Eisens in anaeroben alkalischen
Lösungen
Werkstoffe und Korrosion 42, (1991) 637-642

- /20/ Matsuda, F. et al.
An evaluation of hydrogen evolution from corrosion of carbon steel in low/intermediate
level waste repositories
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 353, (1995) 719-726

- /21/ Smailos, E.
Korrosionsuntersuchungen an ausgewählten metallischen Werkstoffen als Behältermaterialien für die Endlagerung von hochradioaktiven Abfallprodukten in Steinsalzformationen
KfK-3953, Karlsruhe (1985)
- /22/ Smailos, E. et al.
Corrosion behaviour of container materials for the disposal of high-level waste forms in rock salt formations
KfK-4265, Karlsruhe (1987)
- /23/ Smailos, E.; Fiehn, B.
Korrosionsuntersuchungen an der Werkstoffkombination des Pollux-Behälters zur direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente in Steinsalzformationen
KfK-4552, Karlsruhe (1989)
- /24/ Smailos, E. et al.
Corrosion testing of selected packaging materials for disposal of high-level waste glass in rock salt formations
KfK-4723, Karlsruhe (1990)
- /25/ Smailos, E.; Schwarzkopf, W.; Gago, J.A.; Azkarate, I.
Corrosion studies on selected packaging materials for disposal of heat-generating radioactive wastes in rock-salt formations
KfK-5011, Karlsruhe (1992)
- /26/ Smailos, E.; Fiehn, B.; Gago, J.A.; Azkarate, I.
Corrosion studies on selected metallic materials for application in nuclear waste disposal containers
KfK-5309, Karlsruhe (1994)
- /27/ Papp, R.,
Abfall-Mengengerüst Systemanalyse Endlagerkonzepte (SEK),
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Projektgruppe Andere Entsorgungstechniken,
(Nov. 1990)
- /28/ Weh, R.; Rittscher, D.,
Die Entsorgung der deutschen Kernkraftwerke, Status und Planung,
GNS, TE/RW/ak-934523, (Jan. 1994)
- /29/ Brüning, D. et al.,
-Zusammenfassung des Schlußberichtes-
Entwicklung von sicherheitsrelevanten Komponenten für den Transport und die Handhabung von Endlagergebinden für Abfälle aus der Stilllegung,
GNS, BA B 089/93, (Jan. 1993)

- /30/ Mehling, O.,
Direkte Endlagerung von Kernbrennstoff aus Forschungsreaktoren (gemeinsames
Projekt NUKEM/GNS),
(Juni 1992), FuE-92002,
- /31/ Stellungnahme Nr. 3 des Arbeitskreises HAW-Produkte
Korrosionsexperimente an verglasten radioaktiven Abfällen -Salzlösungen und S/V-
Verhältnis, Februar 1986
- /32/ Gellings, P.J.
Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen
Carl Hanser 1981
- /33/ Hauser, W.; Köster, R.
Corrosion behaviour of nodular cast iron casks for low and intermediate level wastes
MRS Symp. Proc. 50, (1985) 437
- /34/ Wollgramm, U.
Korrosionsuntersuchungen unter Einfluß von γ -Strahlung
Teil I: Untersuchungen in NaCl-Lösung
BI-E-381-549, Brennstoffinstitut Freiberg (1989)
- /35/ Scharnweber, B.; Dörner, H.
Jahresbericht 1988 über Untersuchungen zum Korrosionsverhalten an metallischen
Behälterwerkstoffen für die Endlagerung umschlossener Strahlenquellen
Inst. für Energetik, Dresden (1988)
- /36/ Schenk, R.
Untersuchungen über die Wasserstoffbildung durch Eisenkorrosion unter
Endlagerbedingungen Konrad
Sulzer Innotec (1994)
- /37/ Telander, M.R.; Westerman, R.E.
Hydrogen Generation by Metal Corrosion in Simulated Waste Isolation Pilot Plant
Environments: Progress Report for the Period November 1989 through December 1992
Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM; SAND92-7347 (1993)
- /38/ ASTM G 1-81
Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens
Juli 1981
- /39/ Gottschalk, G.W.
Auswertung quantitativer Analysenergebnisse
in: Analytiker-Taschenbuch, Band 1 (1980) 63-99
Kienitz, H.; Bock, R.; Fresenius, W.; Huber, W.; Tölg, G. (Hrsg)
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York

- /40/ Hufnagel, W. (Hrsg.)
Aluminium-Taschenbuch
14. Auflage (1983)
Aluminium-Verlag Düsseldorf
- /41/ Bockris, J.O'M.; Reddy A.K.N.
Modern Electrochemistry
Plenum Press New York
- /42/ Cygan, R.T.
Solubility for gases in NaCl-brine and a critical evaluation of available data
Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM; SAND92-2848 (1991)
- /43/ Odoj, R.
private Mitteilung

Forschungszentrum Jülich



Jül-3495
Januar 1998
ISSN 0944-2952